



***Étude des corrélations entre les propriétés mécaniques des papiers et les traceurs chimiques issus de son vieillissement pour surveiller l'état de l'isolation solide des transformateurs de puissance***

Par

Oscar Henry Arroyo Fernández, Ing. Jr, M.Sc.A.

THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI  
EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE  
PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)  
DOCTORAT EN INGÉNIERIE

Québec, Canada

# UQAC

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC  
À CHICOUTIMI

## RÉSUMÉ

Cette recherche doctorale porte sur la perte des propriétés mécaniques de différents types de papiers cellulotiques imprégnés dans des fluides isolants, lors de vieillissements thermiques accélérés. Ces deux types de matériaux isolants sont couramment utilisés dans les transformateurs de puissance. Plusieurs autres paramètres ont été mesurés lors de ces vieillissements, soit : les traceurs chimiques issus de la dégradation du papier, l'acidité, la teneur en eau dans le papier et dans l'huile. Cette recherche peut être subdivisée en trois parties distinctes.

Dans la première partie, des vieillissements accélérés des papiers Kraft et Kraft thermiquement amélioré (TUK) imprégnés dans l'huile minérale Luminol Tri à 150 °C, 170 °C et 190 °C ont été réalisés dans des cellules en aciers inoxydables scellées. De cette étude, des corrélations quasi linéaires entre la concentration en méthanol, le degré de polymérisation de la cellulose et les propriétés mécaniques des papiers ont été obtenues. L'influence quasi exponentielle de la température sur le vieillissement de la cellulose a été confirmée. En utilisant les équations d'Arrhenius et de Calvini modifiées, les cinétiques de la perte de propriétés mécaniques du papier, de génération du méthanol et la dépolymérisation de la cellulose ont été modélisées. Les résultats obtenus, sur le méthanol et la dépolymérisation, sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature scientifique. Le modèle cinétique ainsi obtenu pour déterminer le changement de propriétés mécaniques pendant le vieillissement du papier est en bon accord avec les données expérimentales. Ces résultats prometteurs ouvrent la possibilité de développer des outils pratiques pour surveiller l'état du papier à l'intérieur des transformateurs de puissance en service.

La deuxième partie porte sur la comparaison des résultats obtenus dans l'huile minérale à des vieillissements de papiers imprégnés dans un ester synthétique à impact environnemental réduit, Midel 7131. Présentement, les esters sont introduits en tant que fluide isolant dans les grands transformateurs en raison de leur grande biodégradabilité et leur capacité à ralentir le vieillissement de la cellulose. Cependant, les techniques normalisées utilisées pour analyser les huiles minérales ne peuvent être directement appliquées aux esters. Les esters, en général, génèrent des produits de dégradation avec des concentrations très différentes de celles générées dans les huiles minérales. Les résultats ont montré que le taux de perte de propriétés mécaniques du papier dans l'ester synthétique (Midel 7131- Midel) était plus faible que dans le cas de l'huile minérale isoparaffinique (Luminol Tri - Luminol). De plus, la corrélation entre la concentration en méthanol et les propriétés mécaniques n'est pas linéaire comme dans le cas de l'huile Luminol. À partir d'un certain niveau de dégradation, la concentration du méthanol diminue, probablement causée par une interaction entre des produits polaires provenant de la dégradation de l'ester et le méthanol. Il n'est pas exclu qu'une réaction entre le méthanol et certains composés issus de la dégradation de l'huile survienne. Pour pallier à cette problématique, le furane ( $C_4H_4O$ ) a été proposé comme un potentiel traceur chimique du vieillissement de la cellulose dans l'ester. Une corrélation quasi linéaire a été observée entre la concentration de furane et les propriétés mécaniques du papier. En outre, on a observé que la teneur en acidité totale comme indicateur de dégradation du papier n'était pas utile pour les esters vieillis puisque seule une partie des acides organiques, de faibles poids moléculaires, semble interagir avec le vieillissement de la cellulose.

La troisième et dernière partie est axée sur l'amélioration de la compréhension du processus de vieillissement des papiers cellulotiques thermiquement amélioré avec différents pourcentages de teneur en azote. Des échantillons de papier contenant respectivement : 1,4 %, 2,6 % et 4,4 % en poids d'azote, imprégnés avec l'huile minérale isoparaffinique (Luminol) ont été vieillis à 170 °C. Les résultats montrent que l'augmentation des additifs azotés contribue à ralentir la perte des propriétés mécaniques des papiers et la dépolymérisation des chaînes de cellulose. Une amélioration importante en matière de propriétés mécaniques et de dépolymérisation du papier entre 1,4 % et 2,6 % d'azote a été observée. Cependant, une amélioration marginale a été observée entre les papiers contenant 2,6 et 4,4 % d'azote. On a noté des corrélations linéaires

entre la concentration de méthanol, l'indice de traction et le degré de polymérisation indépendamment de la teneur en azote dans les papiers. Ces corrélations ou courbes maîtresses suggèrent que les additifs azotés ralentissent le processus de vieillissement de la cellulose, mais, ne modifient ni n'éliminent aucune étape du vieillissement de cette dernière. Le dicyandiamide, additif azoté initialement ajouté aux échantillons de papier, semble se dégrader rapidement en d'autres composés azotés. Cependant, ces composés dégradés semblent être fixés au papier et continuent à ralentir le vieillissement. Cette hypothèse provient du fait que la teneur totale en azote organique mesurée par la méthode de Dumas était pratiquement constante pendant tout le vieillissement.

Les résultats décrits dans les trois parties contribuent grandement à l'avancement du domaine du vieillissement de l'isolant cellulosique et permettent de proposer des outils de diagnostic pour surveiller l'état de dégradation du papier isolant.

**Mots clés :** Transformateurs de puissance, papier, papier thermiquement amélioré, Kraft, huile minérale, esters synthétiques, vieillissement, degré de polymérisation, propriétés mécaniques, traceurs chimiques, méthanol, éthanol, furane.



## ABSTRACT

This doctoral research focuses on the loss of mechanical properties of various types of cellulosic paper impregnated in insulating fluids during accelerated thermal aging. These two types of insulating materials are commonly used in power transformers. Several other parameters were measured during the aging process: chemical markers produced from paper degradation, acidity, water content in paper and in oil. This research can be subdivided into three distinct parts.

In the first part, accelerated aging of Kraft and thermally upgraded Kraft (TUK) papers impregnated with mineral oil (Luminol Tri) at 150 °C, 170 °C, and 190 °C was performed in sealed stainless steel cells. From this study, quasi-linear correlations among the methanol concentration, the degree of polymerization of the cellulose and the mechanical properties of the papers were obtained. The quasi-exponential influence of temperature on the aging of cellulose has been confirmed. Using the Arrhenius and modified Calvini equations, the kinetics of the loss of mechanical properties of the paper, methanol generation and depolymerization of the cellulose were modelled. The results obtained, the methanol and the depolymerization, are in agreement with the values observed in the scientific literature. Thus, the kinetic model obtained to determine the change in mechanical properties during the aging of the paper is consistent with the experimental data. These promising results open the possibility of developing practical tools for monitoring the condition of paper inside power transformers in service.

The second part focuses on the comparison of the results obtained in mineral oil with aging of impregnated papers in a synthetic ester with reduced environmental impact (Midel 7131- Midel). Currently, esters are introduced as insulating fluid in large transformers due to their high biodegradability and their ability to slow down the aging of cellulose. However, standard techniques used to analyze mineral oils cannot be directly applied to esters. The esters, in general, generate degradation products with concentrations very different from those generated in mineral oils. The results showed that the rate of loss of mechanical properties of the paper in the synthetic ester was lower than in hydrotreated isoparaffin base fluid (Luminol Tri- Luminol). Moreover, the correlation between the methanol concentration and the mechanical properties is not linear as in the case of the Luminol oil. At certain level of degradation, the concentration of methanol disappears, probably caused by an interaction between polar products resulting from the degradation of the ester and methanol. It is not excluded that a reaction between methanol and certain compounds resulting from the degradation of the oil will occur. To overcome this problem, furan ( $C_4H_4O$ ) has been proposed as a potential chemical marker of cellulose aging for esters. A quasi-linear correlation was observed between the furan concentration and the mechanical properties of the paper. Furthermore, it has been observed that the total acidity content as an indicator of degradation was not useful for the aged esters since only a part of the organic acids, with low molecular weight, seems to interact with the aging of the cellulose.

The third and final part focuses on improving the understanding of the aging process of thermally upgraded cellulosic papers with different percentages of nitrogen content. Samples of paper containing 1.4%, 2.6% and 4.4% by weight, respectively, of nitrogen impregnated with Luminol oil were aged at 170 °C. The results show that the increase in nitrogen additives contributes to slowing the loss of the mechanical properties of the papers and the depolymerization of the cellulose chains. A significant improvement in mechanical properties and paper depolymerization between 1.4% and 2.6% nitrogen was observed. However, a marginal improvement was observed between papers containing 2.6 and 4.4% nitrogen. Linear correlations among methanol concentration, tensile index, and degree of polymerization were noted independently of the nitrogen content in the papers. These correlations or master curves suggest that nitrogen additives slow down the aging process of cellulose, but do not alter or eliminate any stage of aging of the cellulose. Dicyandiamide, a nitrogen additive initially added to paper samples, appears to degrade rapidly into other nitrogen compounds. However, these degraded compounds appear to be fixed to the paper and continue to slow down aging. This hypothesis stems from the

fact that the total organic nitrogen content measured by the Dumas method was practically constant throughout the aging process.

The results described in the three parts significantly contribute to the advance of the cellulosic insulation aging domain and allow to propose diagnostic tools to monitor the degradation state of the insulating paper.

**Keywords:** Power transformers, paper, thermally upgraded paper, Kraft, mineral oil, synthetic esters, aging, degree of polymerization, mechanical properties, chemical markers, methanol, ethanol, furan.

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon codirecteur de recherche, Dr Jocelyn Jalbert pour m'avoir accepté comme étudiant de doctorat dans le cadre des programmes de stages MITACS. Je lui adresse mes sincères remerciements pour m'avoir guidé, encadré et orienté durant mes travaux de recherche. Sa disponibilité, sa bonne humeur et sa patience au cours des différentes étapes de mon doctorat ont su me pousser afin d'obtenir de bons résultats.

Mes sincères remerciements à mon directeur de recherche, professeur Issouf Fofana, pour son soutien continu dans l'ensemble du doctorat. Ses mots d'encouragement et son positivisme ont été d'une grande aide pour moi afin de faire face aux différents défis pendant le doctorat. J'ai apprécié toutes les discussions scientifiques que nous avons eues et sa bonne disposition à me faire participer à des prix et bourses. Je voudrais aussi remercier l'Université du Québec à Chicoutimi de m'avoir accepté dans le programme de doctorat en ingénierie.

Je tiens également à remercier mes anciens professeurs et collègues, Dr Pr Fernando Torres, Dr Pr Michel Huneault et Dre Mihaela Hotea pour leur soutien et pour leurs recommandations au programme de doctorat de l'UQAC.

Je tiens également à remercier ma chère épouse, Mariela, qui m'a aidé, encouragé et pour son soutien continu pendant toute la durée du doctorat. J'ai apprécié ses suggestions et commentaires pour rédiger les articles scientifiques et la thèse.

Je tiens à remercier tout le personnel de l'IREQ, qui m'a souvent aidé au-delà de sa responsabilité professionnelle et dans certains cas, je dois les remercier de leur amitié sincère. Je remercie M. Steve Duchesne, pour son aide et dynamisme au cours de mes travaux au laboratoire R-116, et pour son aide lors de la révision du style de mon écriture en français. Je remercie également Mmes Marie-Josée Vigeant, Sylvie Gagnon<sup>†</sup>, Kim Noël, Elizabeth Dupuis, Brigitte Morin, Marie-Claude Mathieu, Denise Lessard-Déziel de même que MM. Gabriel Girard et Germain Larocque pour toute leur aide pendant mes activités de recherche dans les laboratoires de l'IREQ et aussi pour leur bonne humeur et leur disponibilité à m'aider et à répondre aux

questions liées aux détails des méthodes analytiques. Je voudrais également remercier M. Jean-Marc Langlois pour son aide à l'atelier mécanique.

Je voudrais aussi remercier les chercheurs de l'IREQ suivant : Mme Marie-Claude Lessard, Dre Marta Cea, Dr Simon Besner, Dr Bernard Noirhomme, Dr Julian Cave, et Dr Ashok Vijh pour leurs conseils, commentaires et suggestions qui ont permis d'améliorer ma démarche de recherche.

Mes remerciements vont également aux chefs d'unité Science des Matériaux de l'IREQ, Dr Réjean Girard et Dr Louis Lépine, de m'avoir accepté comme étudiant à l'IREQ et pour avoir prolongé mon séjour jusqu'à la fin de mon doctorat. Aussi, mes sincères remerciements à Mme Martine Brevet<sup>†</sup> et Mme Manon Harvey pour leur aide précieuse.

Je tiens également à remercier Mmes Marie-Josée Rouleau, Isabelle Imbeault et Claudia Gauthier pour leur aide dans le processus d'inscription et la gestion de mon dossier étudiant à l'UQAC.

Je tiens aussi à remercier les professeurs de l'UQAC, en particulier Dr Fethi Meghnefi pour toute son aide ainsi que mes collègues du groupe de recherche du professeur Fofana.

Avec tristesse, je tiens à souligner le décès de deux chères amies de l'IREQ, Sylvie et Martine en 2017. J'ai reçu d'elles, leur aide et surtout leur amitié. Que Dieu les ait dans sa gloire.

Enfin, je tiens à remercier Dieu, pour son aide et pour être toujours présent.

## DÉDICACE

*Dedicado a mi querida esposa Mariela por todo su apoyo y soporte durante el doctorado, a mis padres Matilde y Oscar† y a mi abuelo Armando†. Mi abuelo me presentaba como doctor en medicina a sus amigos cuando era un estudiante de ingeniera.*

*« Savoir, penser, rêver. Tout est là. »*

Victor Hugo : extrait d'Océan prose

*«El gran error de la naturaleza humana es adaptarse. La verdadera felicidad está construida por un perpetuo estado de iniciación, de entusiasmo constante»*

Julio Ramón Ribeyro

*«I am enough of the artist to draw freely upon my imagination. Imagination is more important than knowledge. Knowledge is limited. Imagination encircles the world.»*

Albert Einstein en réponse à la question, « Do you trust more to your imagination than to your knowledge? » De l'entrevue avec G. S. Viereck, « What Life Means to Einstein, » Saturday Evening Post, octobre 26, 1929; réimprimé dans Viereck, Glimpses of the Great, 447.

*«God's in His heaven—*

*All's right with the world! »*

Robert Browning, Pippa Passes (1841)

# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	iii
ABSTRACT .....	v
REMERCIEMENTS .....	vii
DÉDICACE.....	ix
TABLE DES MATIÈRES.....	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES .....	xv
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
LISTE DES FIGURES.....	xviii
1 INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
1.1 Contexte général .....	1
1.2 Problématique .....	3
1.3 Objectifs.....	4
1.4 Originalité et avantages .....	5
1.5 Organisation de la thèse.....	7
1.6 Publications issues de cette thèse .....	8
2 PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES TRANSFORMATEURS DE PUISSANCE : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	10
2.1 Introduction .....	10
2.2 Transformateurs électriques.....	11
2.3 Histoire du transformateur .....	11
2.4 Transformateurs de puissance .....	12
2.5 Configuration interne des transformateurs : Technologies de bobinages.....	13
2.6 Principales parties d'un transformateur de puissance moderne .....	13
2.7 Composants du système d'isolation .....	17
2.8 Isolation solide.....	17
2.9 Papier Kraft.....	18
2.9.1 Composition .....	19
2.9.2 Cellulose .....	19
2.9.3 Morphologie de la cellulose .....	19
2.9.4 Hémicellulose.....	22
2.9.5 Lignine.....	22
2.9.6 Fabrication .....	23
2.10 Papier thermiquement amélioré.....	24
2.10.1 Fabrication .....	25
2.10.2 Mesure de la teneur totale en azote organique .....	26
2.11 Propriétés diélectriques du papier isolant.....	28
2.12 Propriétés mécaniques du papier isolant.....	29
2.12.1 La structure hiérarchique du papier .....	29
2.12.2 Degré de polymérisation .....	31
2.12.3 Résistance à la traction du papier (Indice de traction) .....	32

2.12.4	Modes « Wide-span » et « zero/short span » de la résistance à la traction du papier.....	33
2.13	Isolation liquide .....	35
2.13.1	Fonctions principales des huiles isolantes.....	35
2.14	Types de fluides isolants.....	36
2.14.1	Huiles minérales .....	36
2.14.2	Huiles de silicone .....	37
2.14.3	Fluides à base d'esters .....	38
2.15	Dégradation de l'isolation solide .....	42
2.16	Vieillissement du papier Kraft .....	42
2.17	Vieillissement des papiers TUK .....	46
2.18	Modèles cinétiques pour la dépolymérisation du papier cellulosique.....	46
2.19	Effet de la température sur la résistance à la traction du papier .....	49
2.20	Effet de la teneur en eau sur la résistance à la traction du papier .....	50
2.21	Modèles analytiques pour décrire la résistance à la traction du papier .....	50
2.22	Corrélation entre l'indice de traction et le DPv .....	52
2.23	Vieillissement des huiles isolantes .....	53
2.24	Traceurs chimiques pour le vieillissement de la cellulose .....	55
2.24.1	Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) et lévoglucosane ( $C_6H_{10}O_5$ ) .....	56
2.24.2	Oxydes de carbone ( $CO$ , $CO_2$ ) .....	56
2.24.3	Composés furanniques .....	57
2.24.4	Méthanol ( $CH_3OH$ ) et éthanol ( $C_2H_6O$ ) .....	60
2.24.5	Phénomène de partition.....	61
2.25	Conclusions .....	62
3	MATÉRIAUX ET MÉTHODES DE MESURES.....	63
3.1	Introduction .....	63
3.2	Fluides isolants .....	63
3.2.1	Huile minérale à base naphténique, Nynas Nitro Lynx.....	63
3.2.2	Fluide isolant isoparaffinique Luminol TR-I (Luminol) .....	64
3.2.3	Fluide isolant ester synthétique Midel 7131 (Midel) .....	64
3.3	Papiers isolants .....	65
3.3.1	Papier de type Kraft, Munksjö E.G. (Kraft) .....	65
3.3.2	Papier d'isolation amélioré thermiquement, Rotherm CE (TUK) .....	65
3.3.3	Papier d'isolation micro-crêpé amélioré thermiquement Weidman (W-TUK).....	66
3.4	Porte-échantillons .....	66
3.5	Cellules de vieillissement .....	67
3.5.1	Cellules de vieillissement type I, II et III.....	67
3.5.2	Cellule de vieillissement de type IV .....	69
3.6	Conditionnement des échantillons .....	70
3.7	Conditions de vieillissement .....	71
3.8	Méthodes utilisées .....	72



3.8.1	Analyse des traceurs chimiques d'alcool .....	72
3.8.2	Acidité et teneur en eau dans les fluides .....	73
3.8.3	Résistance à la traction du papier .....	73
3.8.4	Degré de polymérisation viscosimétrique moyen (DPv) .....	75
3.8.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF-FTIR) .....	76
3.8.6	Teneur en azote total par la méthode Dumas .....	77
3.8.7	Dégradation thermique du papier par analyse thermogravimétrique. ....	78
3.9	Conclusion .....	79
4	RELATIONS ENTRE LA CONCENTRATION DES TRACEURS CHIMIQUES, LA DÉPOLYMERISATION DE LA CELLULOSE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES PAPIERS ISOLANTS - DÉPENDANCE AVEC LA TEMPÉRATURE.....	80
4.1	Introduction .....	80
4.2	Matériaux, techniques utilisées et conditions expérimentales .....	80
4.3	La dépolymérisation de la cellulose et l'influence de la température .....	81
4.4	Traceurs chimiques, acidité et teneur en eau dans l'huile Luminol.....	85
4.4.1	Méthanol .....	85
4.4.2	Éthanol .....	87
4.4.3	Concentration de 2 -furfuraldéhyde, acidité et teneur en eau dans l'huile Luminol.....	88
4.5	Propriétés mécaniques du papier et l'influence de la température .....	90
4.6	Corrélations entre le nombre de scissions, la concentration en méthanol et l'indice de traction .....	93
4.7	Modèle cinétique pour la dégradation de propriétés mécaniques .....	98
4.8	Conclusion .....	102
5	ÉTUDE SUR LA COMPARAISON D'UN ESTER SYNTHÉTIQUE AVEC L'HUILE LUMINOL SUR LE VIEILLISSEMENT DES PAPIERS KRAFT ET TUK .....	105
5.1	Introduction .....	105
5.2	Matériaux et techniques utilisées .....	106
5.3	Comparaison du taux de dépolymérisation de la cellulose imprégnée de l'huile Luminol, de l'huile Midel 7131 et des huiles minérales .....	108
5.4	Influence de l'ester synthétique sur les propriétés mécaniques du papier .....	110
5.5	Corrélation entre la dépolymérisation et les propriétés mécaniques .....	111
5.6	Évolution de la teneur en eau et acidité dans les huiles Midel et Luminol .....	113
5.7	Évolution des concentrations des traceurs chimiques dans les huiles Midel et Luminol ..	115
5.7.1	Méthanol (CH <sub>3</sub> OH) .....	115
5.7.2	Éthanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O) .....	117
5.7.3	Concentration de 2-Furaldéhyde (2-FAL) (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ).....	118
5.7.4	Concentration de Furane (Furfuranne) (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O).....	119
5.8	Corrélations entre la concentration de furane, l'indice de traction et le nombre de scissions .....	121
5.9	Conclusion .....	122

6	ÉTUDE SUR L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE DANS DES PAPIERS TUK SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA CELLULOSE.....	124
6.1	Introduction .....	124
6.2	Matériaux et techniques utilisées .....	124
6.3	Acidité et teneur en eau dans l'huile Luminol.....	126
6.4	Dépolymérisation de la cellulose .....	127
6.5	Propriétés mécaniques.....	128
6.6	Traceurs chimiques .....	130
6.6.1	Méthanol .....	130
6.6.2	Éthanol.....	132
6.7	Corrélations entre traceurs chimiques, l'indice de traction et le nombre de scissions.....	133
6.8	Amélioration de la durée de vie du papier avec l'augmentation du taux d'additifs stabilisants.....	137
6.9	Analyse de la décomposition du dicyandiamide par ATR-IRTF au cours du vieillissement .....	138
6.10	Teneur en azote totale au cours du vieillissement accéléré.....	141
6.11	Analyse thermogravimétrique ATG des papiers TUK.....	143
6.12	Conclusion .....	146
7	CONCLUSION GÉNÉRALE .....	147
8	RÉFÉRENCES .....	154
	ANNEXE- DEUXIEME PARTIE DE LA THESE.....	164
	ANNEXE 1- ARTICLE A.....	165
	ANNEXE 1- ARTICLE B.....	174
	ANNEXE 1- ARTICLE C.....	184
	ANNEXE 1- ARTICLE D.....	196
	ANNEXE 1- ARTICLE E.....	208

## LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

NEMA: National Electrical Manufacturers Association

TUK : Papier Kraft thermiquement amélioré

DP : Degré de polymérisation

DPv : Degré de polymérisation viscosimétrique moyen

LODP: Levelling off degree of polymerization

RBA : Relative Bonded Area

TAPPI : Technical Association of the Pulp and Paper Industry

ASTM: American Society for Testing and Materials

MD : Direction de la machine

CMD : Direction transversale

DBPC : Di-tertiary-butyl -para-cresol

HMW : Acides de poids moléculaires élevés

LMW : Acides de faible poids moléculaire

DGA : Analyse des gaz dissous

CO : Monoxyde de carbone

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone

2-FAL : 2-furfuraldéhyde

5-HMF : 5-hydroxyméthyl -2 -furfural

CEI : Commission électrotechnique internationale

ET-CG-SM : Échantillonneur d'espace de tête couplé à un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur de spectrométrie de masse

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance

Tidx : L'indice de traction

FTIR/IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ATR : Réflectance totale atténuée KBr : Bromure de potassium

EDTA : Éthylène diamine tétra acétique

TGA : Analyse thermogravimétrique

NS : nombre de scissions

ABB : Asea Brown Boveri

LDM : Limite de détection de la méthode analytique

WINCOR : WEIDMANN International Corporation

RSD : L'écart-type relatif (%)

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 Propriétés des fluides diélectriques Midel 7131 et Luminol Tri et Nynas Nytro Lynx .....	65
Tableau 3-2 Caractéristiques du papier cellulosique micro-crêpés Insuldur .....	66
Tableau 4-1 Énergie d'activation et facteur de fréquence pour le changement d'indice de traction, dépolymérisation de la cellulose et formation de méthanol .....	101
Tableau 4-2 Comparaison des énergies d'activation pour la dépolymérisation de la cellulose, la formation de méthanol et le changement d'indice de traction .....	102
Tableau 6-1 Amélioration de la durée de vie du papier avec l'augmentation des additifs stabilisants .....	138

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Exemple d'un réseau électrique [1].	1
Figure 2-1 Schéma d'une configuration en colonne (gauche) et cuirassée (droite)[18].	13
Figure 2-2 Transformateur de puissance montrant ses composantes.	14
Figure 2-3 Structure de la cellulose.	21
Figure 2-4 Unité d'anhydroglucose [33].	21
Figure 2-5 Structure des fibres de cellulose, tiré de [34].	22
Figure 2-6 La méthode Kjeldahl, tiré de [46].	27
Figure 2-7 Principe de fonctionnement de l'instrument de combustion Dumas, tiré de [47].	28
Figure 2-8 Mécanismes de vieillissement de la cellulose tiré de [27, 102].	44
Figure 2-9 Indice de traction (Kraft avec 3 % en poids d'humidité ajoutée) au cours du vieillissement, tiré de [36].	50
Figure 2-10 Corrélation entre l'indice de traction et le DPv (papier Kraft) tiré de [36].	53
Figure 2-11 Génération de 2- furaldéhyde, tiré de [59].	58
Figure 2-12 Corrélation entre 2-FAL et le degré de polymérisation, tiré de [130].	59
Figure 3-1 Supports à échantillons et l'outil pour placer les échantillons de papier entre les spires de la bobine.	67
Figure 3-2 Cellule de vieillissement de type II et III.	69
Figure 3-3 Cellule de vieillissement de type IV.	70
Figure 3-4 Cellules de vieillissement placées à l'intérieur d'un four à air forcé.	72
Figure 3-5 Appareil d'essai de traction.	75
Figure 3-6 IRTF spectromètre (Varian Excalibur série FTS-4000).	77
Figure 3-7 Analyseur élémentaire d'azote et la balance ultra-micro.	78
Figure 3-8 Analyseur thermogravimétrique, TA Instruments, TGA-Q50.	79
Figure 4-1 Évolution du degré de polymérisation [141].	82
Figure 4-2 Évolution du nombre de scissions moyen dans les chaînes de cellulose.	84
Figure 4-3 L'évolution de la concentration du méthanol dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour les papiers Kraft et TUK [141].	86
Figure 4-4 L'évolution de la concentration d'éthanol dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour des papiers Kraft et TUK.	88
Figure 4-5 L'évolution de la concentration de 2 –furfuraldéhyde dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour des papiers Kraft et TUK.	89
Figure 4-6 L'évolution de l'acidité dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour des papiers Kraft et TUK.	89
Figure 4-7 L'évolution de la teneur en eau dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour des papiers Kraft et TUK.	90
Figure 4-8 Variations de l'indice de traction des papiers pendant le vieillissement [141].	91

Figure 4-9 Corrélation entre l'indice de traction des papiers et le degré de polymérisation de la cellulose [141].	93
Figure 4-10 Corrélation entre le nombre de scissions (NS) et l'indice de traction des papiers.	95
Figure 4-11 Corrélation entre la concentration de méthanol et l'évolution du nombre de scissions [141].	96
Figure 4-12 Corrélation entre les concentrations de méthanol normalisées par le grammage et l'indice de traction restant des papiers.	97
Figure 4-13 $k_a$ pour les papiers Kraft et TUK pour le changement de l'indice de traction.	100
Figure 5-1 Dépolymérisation de papiers Kraft et TUK imprégnés de fluides Luminol, Midel et Nynas à 150 °C.	110
Figure 5-2 Évolution de l'indice de traction avec le temps de vieillissement à 150 °C.	111
Figure 5-3 Corrélation entre l'indice de traction et la dépolymérisation de la cellulose.	112
Figure 5-4 Teneur en eau dissoute dans les fluides au cours du vieillissement.	114
Figure 5-5 Acidité totale au cours du vieillissement.	115
Figure 5-6 Évolution des concentrations de méthanol.	117
Figure 5-7 Évolution des concentrations d'éthanol.	118
Figure 5-8 Évolution des concentrations de 2-FAL.	119
Figure 5-9 Évolution des concentrations de furane.	120
Figure 5-10 Corrélation entre la concentration du furane et le nombre de scissions (NS).	121
Figure 5-11 Corrélation entre la concentration du furane et l'indice de traction.	122
Figure 6-1 Acidité dans l'huile Luminol.	126
Figure 6-2 Teneur en eau dans l'huile Luminol.	127
Figure 6-3 Dépolymérisation de la cellulose des échantillons de papier Insuldur baignés dans l'huile Luminol.	128
Figure 6-4 Évolution de la perte de la résistance mécanique des papiers.	129
Figure 6-5 Corrélation entre l'indice de traction des papiers et le degré de polymérisation de la cellulose.	130
Figure 6-6 Concentration de méthanol dans l'huile Luminol au cours du vieillissement.	132
Figure 6-7 Concentration d'éthanol dans l'huile Luminol au cours du vieillissement.	133
Figure 6-8 Corrélation entre le nombre de scissions (NS) et l'indice de traction des papiers.	134
Figure 6-9 Corrélation entre la concentration de méthanol et l'évolution du nombre de scissions.	135
Figure 6-10 Corrélation entre les concentrations de méthanol et l'indice de traction.	137
Figure 6-11 Spectres ATR-IRTF du papier Insuldur contenant 4,4 % d'azote.	140
Figure 6-12 Détail du ATR-IRTF pic du dicyandiamide autour de 2200 $\text{cm}^{-1}$ .	140
Figure 6-13 Spectres ATR-IRTF d'échantillons de papier avec 4,4 % d'azote et broyé avec du KBr.	141
Figure 6-14 Teneur en azote total pendant le vieillissement accéléré.	143
Figure 6-15 Courbes d'analyses thermogravimétriques des échantillons de papiers neufs.	144
Figure 6-16 Courbes d'analyses thermogravimétriques des papiers vieillis pendant 1462 heures.	145







grands pas chaque année. Il est donc essentiel qu'ils fonctionnent correctement sur plusieurs années.

De nos jours, même avec l'avancement continu de l'automatisation, la conception et les systèmes de contrôle pour des transformateurs de puissance, ces appareils sont très semblables aux premières versions développées, pour usage industriel. La configuration générale des gros transformateurs de puissance, y compris leurs composantes et matériaux, reste pratiquement inchangée par rapport aux premières versions. Les transformateurs de puissance utilisent les mêmes matériaux isolants, le papier et l'huile, dans les bobines du transformateur depuis au moins 100 ans [2]. Un gros transformateur de puissance de 600 MVA peut contenir jusqu'à 12 tonnes de papier et 35 tonnes d'huile isolante [3].

Le papier cellulosique est utilisé comme isolant solide des transformateurs de puissance. La perspective idéale est que les propriétés physiques et chimiques restent inchangées pendant la vie utile des transformateurs. Cependant, ce n'est malheureusement pas le cas sur le terrain; le papier imprégné d'un fluide isolant vieillit et perd graduellement certaines de ses propriétés. Les propriétés diélectriques et mécaniques sont les principales propriétés que le papier doit préserver pendant la durée de vie des transformateurs de puissance. Les propriétés diélectriques du papier restent presque intactes pendant les différents stades du vieillissement de la cellulose et ne favorisent pas la défaillance du transformateur [4-6]. Par contre, les performances mécaniques du papier sont altérées, dues à la dépolymérisation de la cellulose, conduisant ainsi à un matériau fragilisé. Si le fluide peut être « facilement échantillonné », ce n'est pas le cas du papier, cible à surveiller, dont l'échantillonnage nécessiterait un arrêt du transformateur. Si le fluide dégradé est « facilement remplaçable », ce n'est pas le cas du papier dont le remplacement engendrerait un débobinage puis une reconstruction avec des coûts excessifs. C'est pour cette raison que dans des conditions normales de vieillissement, la durée de vie d'un transformateur de puissance est généralement liée à la dégradation des propriétés mécaniques du papier dans les enroulements [7].

## 1.2 Problématique

Le système d'isolation des transformateurs de puissance est constitué principalement d'un liquide isolant, de carton et de papier à base de cellulose dans les enroulements des transformateurs. Le papier imprégné de liquide isolant, le complexe huile/papier, a de bonnes propriétés diélectriques, électriques et mécaniques qui favorisent son utilisation comme matériau isolant.

Le vieillissement du système d'isolation est influencé par différents facteurs comme la température, l'humidité et l'acidité. La température de fonctionnement des transformateurs de puissance, en conditions normales de service, se situe entre 75 et 95 °C [8]. À ces températures, les matériaux d'isolation vieillissent lentement, mais de façon graduelle occasionnant des dégradations de leurs propriétés [9]. Également, l'action d'autres paramètres dans le transformateur comme l'humidité et l'oxygène font que le vieillissement de la cellulose soit accéléré [10]. La dépolymérisation des chaînes de cellulose, c'est-à-dire la scission des chaînes, engendre la dégradation des propriétés mécaniques du papier au cours de la vie utile des transformateurs.

La vie moyenne d'un transformateur de puissance est d'environ 25 à 40 ans [4, 10-13]. Toutefois, la durée de vie d'un transformateur de puissance dépend du niveau d'utilisation et du type de travaux de maintenance effectués. Cette durée peut atteindre dans certains cas jusqu'à 60 ans [7] en fonction de la température de fonctionnement, du niveau de charge et de la maintenance du transformateur. Plusieurs gros transformateurs de puissance construits il y a trente ou quarante ans sont considérés comme étant proches de leur fin de vie utile. Le remplacement généralisé de tous les équipements « âgés » par des neuf s'avérant extrêmement coûteux; cette option n'est évidemment pas viable.

Dans cette perspective, une approche basée sur la capacité à bien diagnostiquer l'état de l'isolation dans ces équipements s'avère plus raisonnable. Il est nécessaire de développer des outils précis et fiables pour évaluer et prédire l'évolution de la dégradation et la durée de vie restante des transformateurs de puissance. Cela, dans le but d'éviter les défaillances inattendues

pouvant avoir comme conséquences : les pannes d'électricité, les sanctions pécuniaires et des dépenses très élevées non programmées pour remplacer/réparer les unités hors service.

### **1.3 Objectifs**

Il s'agit d'une recherche fondamentale et appliquée qui comprend les objectifs suivants :

Améliorer les connaissances des mécanismes de vieillissement de l'isolation des transformateurs par l'étude de l'impact des contraintes et leurs interactions mutuelles sur les isolants utilisés dans les transformateurs de puissance.

Étudier la relation entre les propriétés mécaniques du papier et les différents traceurs chimiques qui se trouvent dans l'huile isolante. Ces traceurs peuvent être produits par le mécanisme d'hydrolyse acide du papier ou par un défaut thermique (pyrolyse) impliquant le papier pendant le fonctionnement des transformateurs. Ces relations couplées à d'autres déjà établies entre le degré de polymérisation et la concentration des traceurs chimiques aideront à déterminer des relations générales entre ces derniers paramètres et les propriétés mécaniques du papier.

Déterminer l'influence de la température sur les mécanismes qui régissent le vieillissement du papier à base de cellulose.

Établir une relation entre les températures utilisées en laboratoire avec les températures d'opération des transformateurs. La cinétique de la dégradation des propriétés mécaniques du papier au cours du vieillissement sera explorée dans le but de proposer un modèle approprié en fonction des changements observés.

Étudier et déterminer les relations entre les différents types de papier isolant (cellulosiques et cellulosiques thermiquement améliorés) et le type d'huile isolante (minérale, synthétique et ester synthétique). Cela est nécessaire en raison de l'amélioration constante des matériaux qui sont utilisés dans l'industrie et la fabrication des transformateurs ainsi que le développement de nouveaux types de matériaux à impact environnemental réduit.

Étudier et déterminer un traceur chimique approprié pour le vieillissement de la cellulose imprégnée dans des esters. Les méthodes actuelles permettant de suivre le vieillissement de la cellulose imprégnée d'esters synthétiques présentent des inconvénients et des limitations.

Étudier comment les additifs azotés, ajoutés au papier thermiquement amélioré, influencent les mécanismes de vieillissement de la cellulose, et comment la quantité de ces additifs modifie la vitesse de dépolymérisation et la dégradation des propriétés mécaniques des papiers.

Finalement, développer des outils d'aide à la décision avancés pour guider les investissements stratégiques dans le domaine des transformateurs de puissance.

#### **1.4 Originalité et avantages**

L'originalité de ce travail de thèse de doctorat peut être résumée par les points suivants :

- Établissement de relations générales entre la génération et la concentration de traceurs chimiques qui sont dissous dans les fluides isolants et la dégradation de propriétés mécaniques, et la dépolymérisation des papiers isolants (cellulosiques et celluloses thermiquement améliorées). Le développement d'une relation entre les propriétés mécaniques du papier et les traceurs chimiques est important en vue de mieux comprendre les processus de vieillissement du papier qui se produit à l'intérieur du transformateur. Ceci permettra aussi, à travers les traceurs chimiques, de déterminer à quel moment le papier isolant a atteint son « point de rupture », rendant ainsi l'appareil vulnérable à tout choc mécanique. Ces relations pourraient amener à développer des outils pratiques pour surveiller l'état du papier à l'intérieur des transformateurs en monitorant les traceurs chimiques spécifiques.
- L'étude de l'influence de la température, jusqu'à 190 degrés Celsius, sur le vieillissement du papier imprégné dans un fluide isolant est également très avantageuse. Les températures utilisées, beaucoup plus élevées que la température mesurée dans les transformateurs en service, réduisent le temps d'attente pour observer le vieillissement complet des échantillons de la cellulose à étudier. Cet avantage nous a permis d'établir

une corrélation, en utilisant le modèle Arrhenius, entre la température de vieillissement et la dégradation de la performance mécanique du papier. Nous avons pu aussi modéliser la cinétique de la perte des propriétés mécaniques en fonction du temps et de la température qui peuvent être extrapolés à des températures normales dans des transformateurs de puissance.

- L'étude de la dégradation du papier cellulosique dans un ester synthétique est également importante. Présentement, quelques gros transformateurs de puissance fonctionnent avec des esters comme fluide isolant ou d'autres fluides « verts » ou biodégradables. Il est donc nécessaire d'étudier les matériaux impliqués dans cette nouvelle tendance. Cependant, les techniques utilisées pour surveiller l'état des transformateurs immergés dans les huiles minérales ne pouvaient pas toujours être utilisées directement pour ces nouveaux types de transformateurs. Dans cette thèse, l'étude du vieillissement de la cellulose dans un ester synthétique est présentée. Cela permet d'améliorer la connaissance de l'utilisation de ces nouveaux types de fluides isolants dans les transformateurs. En outre, un traceur chimique, le furane, a été détecté et proposé pour suivre les différentes étapes du vieillissement de la cellulose imprégnée dans un ester synthétique. Le furane a également montré une relation entre sa concentration dans l'ester et le changement des propriétés mécaniques des échantillons de papier. Ce traceur chimique pourrait devenir un outil efficace pour surveiller la nouvelle génération de transformateurs de puissance contenant des esters.
- L'étude du vieillissement des papiers cellulosiques thermiquement améliorés avec différents pourcentages d'azote laisse entrevoir que ces additifs azotés ralentissent le processus de vieillissement de la cellulose. Même si, apparemment, il y a une dégradation des composants chimiques d'origine, à base d'azote, les espèces dégradées gardent leur fonction de ralentisseur du processus de vieillissement de la cellulose.
- Finalement, une limite est proposée quant à la quantité d'additifs azotés ajoutés dans le papier. Au-delà de cette limite, les améliorations en matière d'accroissement de la durée de vie du papier sont minimales.

L'ensemble des activités de recherche est générateur de retombées directement applicables à l'industrie. En effet, ce projet de recherche permettra non seulement de mieux comprendre les processus qui mènent au vieillissement des transformateurs, mais aussi, d'offrir aux ingénieurs des outils pratiques d'analyses qui permettront d'orienter les décisions et la planification sur une base économique responsable. L'application de la recherche proposée à la gestion des transformateurs offrira non seulement comme avantages d'importantes économies, mais aura également comme conséquence, le potentiel significatif de garantir la sécurité de l'approvisionnement en électricité.

### **1.5 Organisation de la thèse**

Cette thèse de doctorat est subdivisée en 7 chapitres, structurée comme suit : dans le chapitre 1, une mise en contexte général sur les transformateurs de puissance, la problématique actuelle liée au vieillissement des transformateurs et les objectifs définis dans les études sont présentés.

La revue de la littérature liée au vieillissement de la cellulose et des fluides d'isolation dans les transformateurs et les matériaux ainsi que les techniques d'analyse utilisées dans cette recherche sont présentées dans les chapitres 2 et 3 respectivement.

Dans les chapitres 4, 5 et 6, les résultats des études effectuées au cours de cette thèse sont détaillés. Il est important de souligner ici que ces résultats, et les conclusions présentées sous forme d'articles ont déjà été publiés ou soumis dans des journaux scientifiques avec comité de lecture.

Dans le chapitre 4, les résultats de l'étude des propriétés mécaniques et physico-chimiques des échantillons de papier isolant utilisés dans le transformateur de puissance sont présentés. Puis, la relation entre la résistance mécanique des papiers et les traceurs chimiques détectés dans les fluides vieillis pendant les essais de vieillissement accéléré est présentée. Enfin, l'impact de la température de vieillissement sur la cinétique de vieillissement de la cellulose a été évalué et un modèle a été présenté pour modéliser la dégradation d'intégrité mécanique du papier pendant le vieillissement.

Au chapitre 5, en utilisant les relations définies au chapitre 4, l'étude des échantillons de papiers imprégnés dans un ester synthétique (Midel 7131) soumis à un vieillissement accéléré est présentée. L'utilisation d'un nouveau traceur chimique, le furane ( $C_4H_4O$ ), pour suivre les étapes du vieillissement de la cellulose dans un ester est également présentée dans cette étude.

Puis, au chapitre 6, l'étude des papiers thermiquement améliorée avec différentes teneurs en composés azotés est présentée. Cette étude nous aide à comprendre comment ces composés azotés ralentissent les mécanismes de vieillissement du papier et nous aide à identifier une concentration limite, ou maximale, en poids de ces agents pour améliorer la performance de ce dernier type de papier au sein des transformateurs de puissance.

Finalement, au chapitre 7, les conclusions générales des études réalisées et des recommandations pour des études futures sont présentées.

## **1.6 Publications issues de cette thèse**

Les articles publiés ou en voie de l'être dans des revues scientifiques et qui ont inspiré cette thèse sont les suivants :

**O. H. Arroyo**, I. Fofana, J. Jalbert et M. Ryadi, "Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, vol. 22, pp. 3625–3632, 2015. DOI: 10.1109/TDEI.2015.005386

**O. H. Arroyo**, J. Jalbert, I. Fofana et M. Ryadi, « Temperature dependence of methanol and the tensile strength of insulation paper: kinetics of the changes of mechanical properties during ageing, » Cellulose, 2016. DOI:10.1007/s10570-016-1123-7

**O. H. Arroyo**, I. Fofana, J. Jalbert, L. B. Rodriguez, E. M. Rodriguez et M. Ryadi "Assessing Changes of Thermally Upgraded Papers with Different Nitrogen Content under Accelerate Aging", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 24, pp. 1829-1839, 2017. DOI: 10.1109/TDEI.2017.006449



L'article suivant a été accepté pour publication :

**O. H. Arroyo**, I. Fofana, J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, S. Gagnon et M. Ryadi  
“Aging characterization of electrical insulation papers impregnated with synthetic ester and mineral oil: correlations between mechanical properties, depolymerization and some chemical markers”,  
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Nov 2017.

## **2 PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES TRANSFORMATEURS DE PUISSANCE : REVUE DE LA LITTÉRATURE**

### **2.1 Introduction**

Les transformateurs de puissance sont un des éléments les plus importants d'un réseau électrique moderne. La conception de ce type d'appareil est fondamentalement identique en termes de matériaux isolants utilisés. Les transformateurs de puissance possèdent un dénominateur commun : ils sont composés principalement d'un gros noyau de tôles magnétiques autour duquel sont enroulés des fils conducteurs isolés. Les transformateurs de puissance sont toujours présents comme l'un des principaux composants au cours du transport et la distribution de l'électricité.

La demande mondiale en électricité est en constante croissance. En 2012, 22 trillions de kWh d'électricité ont été produits et l'on estime que 36 trillions de kWh seront générés en 2040 [14]. Ce qui entraîne une augmentation du nombre de transformateurs de puissance en service ou en cours de production.

Actuellement, même avec l'avancement continu dans la conception, la configuration générale des transformateurs de puissance, y compris leurs composants et matériaux, reste pratiquement inchangée par rapport aux premières versions commerciales.

En ce qui concerne le système d'isolation des transformateurs, le papier, le carton et l'huile continuent d'être utilisés comme éléments constitutifs de cette partie du transformateur. Cela est dû au fait que le papier imprégné d'huile possède des propriétés électriques et mécaniques acceptables qui favorisent son utilisation comme matériau isolant. C'est aussi à cause de son faible coût qu'ils sont encore autant utilisés.

Une description du transformateur de puissance, des matériaux du système d'isolation, des mécanismes de vieillissement et des techniques utilisées pour surveiller l'état du complexe papier/fluide seront présentés dans ce chapitre.

## **2.2 Transformateurs électriques**

Un transformateur est un appareil statique à induction électromagnétique, à deux enroulements ou plus, destiné à transformer un système de tension(s) et courants (s) alternatifs, de valeurs généralement différentes et de même fréquence, en vue de transférer une puissance électrique.

## **2.3 Histoire du transformateur**

Le fonctionnement des transformateurs est basé sur la loi de l'induction électromagnétique fondée sur les travaux de Michael Faraday en 1831. Le principe est décrit comme suit : quand un flux magnétique variable dans le temps traverse un circuit, une tension est induite dans le circuit. Cette tension induite est proportionnelle au nombre des tours du circuit. Quand deux circuits avec des nombres différents de tours sont traversés par le même flux magnétique variable, deux tensions différentes seront induites.

Le premier transformateur moderne a été développé par Lucien Gaulard (1850-1888), chimiste et électricien français [15]. Son invention avait les composantes principales du transformateur normalisé, à savoir deux bobines de cuivre et un noyau de fer alimenté par un courant alternatif. Après cette expérience, Lucien Gaulard et le Britannique John Dixon Gibbs se sont associés pour améliorer le transformateur initial et créer un dispositif, appelé générateur secondaire, pour varier la tension dans un circuit à courant alternatif avec une configuration cuirassée ouverte. Ils ont obtenu un brevet pour leur conception en 1883 [15]. Le premier dispositif appelé « transformateur » a été développé en 1885 par trois ingénieurs hongrois Miksa Deri, Karoly Zipernowsky et Otto Blathy. Ils ont amélioré l'invention de Gaulard-Gibbs produisant des transformateurs, commerciaux et pratiques, avec des configurations cuirassées et de colonne [15, 16], encore utilisés de nos jours. Ce type de transformateurs a été utilisé comme alimentation pour des éclairages électriques. En 1886, la compagnie Westinghouse a obtenu des brevets qui décrivent une façon de construire des transformateurs avec un noyau constitué de lamelles empilées de fer. Les bobines et le noyau ont été immergés dans l'huile pour les isoler et les refroidir; le transformateur était placé à l'intérieur d'une enceinte hermétique, la cuve [16].

## **2.4 Transformateurs de puissance**

Ils sont utilisés pour transformer de grandes quantités d'énergie. Dans ce type de transformateurs, les enroulements et le noyau magnétique sont immergés dans un fluide. Les transformateurs de puissance sont conçus pour travailler à certains niveaux de puissance mesurés en unités Volts-Ampères. Les transformateurs devraient garantir un certain niveau de puissance, mais sans dépasser la température maximale interne dans les enroulements et surtout dans le papier isolant. Selon leur niveau de puissance, les transformateurs peuvent être classés comme : petite puissance, opérant entre 500 et 750 kVA, moyenne puissance qui opère entre 750 kVA et 1000 kVA et grande puissance opérant au-dessus de 1000 kVA. Ces valeurs sont basées sur des conditions normales d'opération.

Les transformateurs de puissance sont normalement situés entre la source de génération d'électricité et les lignes de transport et de distribution. Dans le cas de lignes de distribution, le transformateur de puissance alimente les circuits de distribution d'électricité.

Dans le cas des transformateurs isolés à l'huile, on peut distinguer deux types de transformateurs.

### **Transformateurs respirant avec conservateur**

Dans ce cas, le transformateur possède un réservoir d'huile à pression atmosphérique. Le réservoir permet de compenser les variations de volume du fluide. Le fluide peut être en contact avec l'air ambiant, mais qui a été préalablement conditionné par un assécheur d'air. L'assécheur empêche l'humidité normale de l'air d'entrer en contact avec le fluide isolant quand la charge ou la température changent.

### **Transformateurs étanches ou hermétiques**

Dans ce cas, le fluide est contenu dans la cuve du transformateur. Aucun réservoir supplémentaire n'est ajouté et il n'y a pas de contact entre le fluide et l'air extérieur. La partie supérieure de la cuve contient un coussin d'air/azote pour compenser le processus de la dilatation thermique de l'huile.

## 2.5 Configuration interne des transformateurs : Technologies de bobinages

Les configurations des transformateurs utilisés en fonction de leurs applications sont du type colonnes ou cuirassé (Figure 2-1).

### Transformateur à colonnes

Les bobines sont empilées autour du noyau. Les enroulements adoptent une forme cylindrique. Les enroulements de haute et basse tension sont enroulés de façon concentrique autour du noyau. Cela garantit un meilleur accouplement magnétique entre les enroulements.

### Transformateur cuirassé

Le circuit magnétique entoure les enroulements et ils obtiennent une forme quasi rectangulaire. Les enroulements de haute et basse tension sont placés en alternance. Les transformateurs cuirassés ont une endurance supérieure aux forces de courts-circuits et ils sont plus compacts que la configuration à colonnes. La configuration cuirassée est la plus commune pour les transformateurs de distribution et la configuration colonne est la plus utilisée pour les transformateurs de puissance [17].

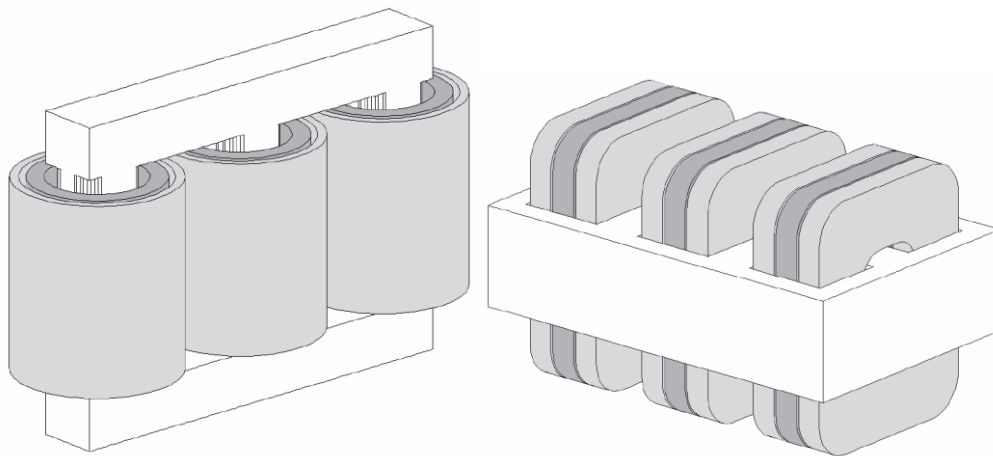


Figure 2-1 Schéma d'une configuration en colonne (gauche) et cuirassée (droite)[18].

## 2.6 Principales parties d'un transformateur de puissance moderne

Le transformateur de puissance possède de nombreuses pièces comme le montre la figure 2-2.

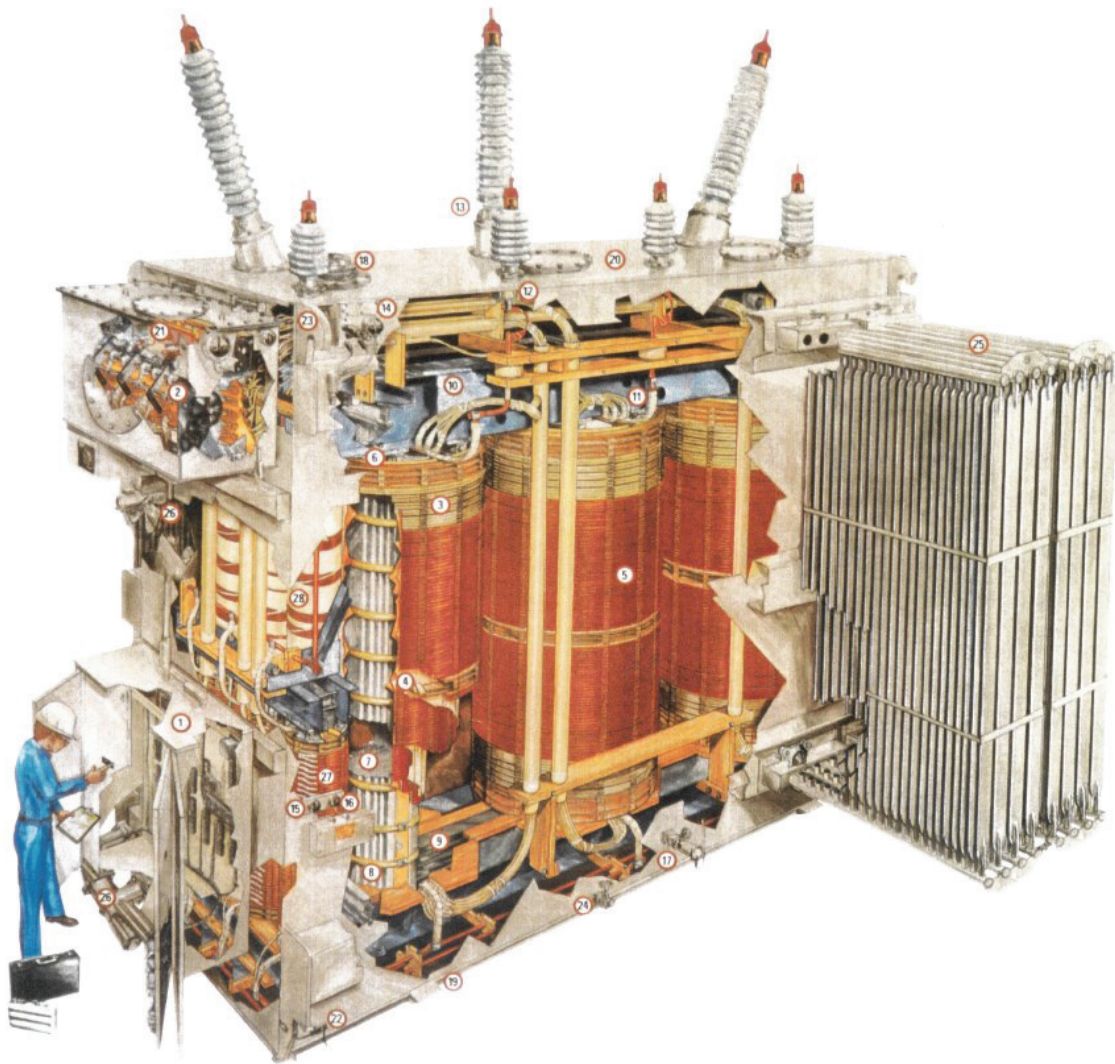


Figure 2-2 Transformateur de puissance montrant ses composantes.

1. Cabinet de contrôle, 2. Changeur de prises en charge, 3. Conducteur, 4. Cylindre de bobinage, 5. Bobinage, 6. Serre bobine, 7. Masse magnétique 8. Noyau, 9. Culasse, 10. Serrage, 11. Raccords, 12. Transformateurs de courant, 13. Traversée, 14. Manomètre de pression, 15. Manomètre de température des bobinages, 16. Manomètre de température du liquide, 17. Relais de pression de défaut, 18. Dispositif de détente de pression 19. Base, 20. Cuve, 21. Garniture, 22. Mise à la terre, 23. Emprise de levage, 24. Valve de vidage et d'échantillonnage, 25. Radiateurs, 26. Refroidissement auxiliaire, 27. Transformateur série, 28. Réactance, tiré de [19].

### **La partie active : le circuit magnétique et les enroulements**

Le circuit magnétique réalisé en matériau ferromagnétique compose le noyau magnétique du transformateur, dont la fonction est de constituer un chemin pour le flux magnétique qui lie les enroulements primaire et secondaire. Le noyau magnétique est construit avec des tôles d'alliage d'acier avec 3 % de silicium. Les tôles d'acier ont une épaisseur d'environ 0,3 millimètre pour réduire les pertes par hystérésis du circuit magnétique et les courants de Foucault. Aussi, l'acier a été fait en utilisant les techniques à grains orientés, roulés à chaud et sous vide pour optimiser et obtenir le plus haut champ magnétisant à l'intérieur du noyau.

Les enroulements sont composés d'alliages de cuivre ou d'aluminium. La section transversale des enroulements peut être rectangulaire ou ronde. Ils sont montés autour du noyau magnétique. Le nombre de spires, de sections transversales, et la forme des enroulements sont déterminés par des conditions aux limites électriques, thermiques et mécaniques au moment de la conception du transformateur. Par exemple, lorsque la section calculée d'un conducteur est très grande, il est préférable de subdiviser la section en plusieurs conducteurs pour éviter des pertes par effet Joule. Les enroulements sont séparés par des canaux de refroidissement pour assurer un bon échange thermique lors de la circulation du fluide isolant.

### **Le système de refroidissement**

Les transformateurs présentent des pertes sous la forme de chaleur générée dans le noyau magnétique et les enroulements. La présence de chaleur peut endommager prématurément principalement l'isolant solide, le papier, réduisant par conséquent, la durée de vie utile du transformateur. Pour cette raison, un système de refroidissement est nécessaire dans les transformateurs de puissance.

Le système de refroidissement est composé d'un fluide isolant caloporteur. Le fluide, la plupart du temps de l'huile minérale, travaille comme agent refroidissant en extrayant de la chaleur à l'intérieur du transformateur pour l'envoyer vers l'extérieur en vue d'être refroidi par des radiateurs.

En conséquence, contrôler la température interne des transformateurs est essentiel pour prolonger la durée de vie de ces derniers. Des appareils et des accessoires supplémentaires sont ajoutés aux transformateurs pour s'assurer qu'ils travaillent dans des conditions et des températures optimales.

Les transformateurs de puissance ont différentes méthodes de refroidissement et la sélection de la méthode appropriée dépend de plusieurs facteurs tels que : les coûts monétaires, d'exploitation, de la maintenance et d'espace disponible.

Le mode de refroidissement des transformateurs de puissance est défini en utilisant quatre lettres [20]. Ce code est indiqué sur la plaque signalétique du transformateur. La première lettre indique le fluide de refroidissement en contact avec les enroulements. O : huile minérale ou autre fluide isolant avec un point d'inflammation inférieur à 300 °C, K : fluide isolant avec point d'inflammation supérieur à 300 °C et L : fluide isolant à point d'inflammation non mesurable. La seconde lettre indique le mode de circulation du fluide de refroidissement interne. N : circulation naturelle, F : circulation forcée et D : circulation forcée à travers un système de refroidissement et dirigée. La troisième lettre indique le fluide de refroidissement externe. A : air et W : eau. La quatrième lettre indique le mode de circulation du fluide de refroidissement extérieur. N : circulation naturelle et F : circulation forcée.

Avec la combinaison de différents types de mécanismes de circulation internes et externes, les niveaux de puissance du transformateur peuvent être variés de manière à ce que le transformateur soit plus versatile avec une variation de charges.

### **Le système d'isolation**

Le système d'isolation du transformateur est constitué du complexe papier/huile, y compris du carton, qui isole électriquement les parties actives du transformateur. Les conducteurs sont enrubannés de papier isolant composé principalement de cellulose. Le papier est enrubanné, en plusieurs couches, autour des conducteurs de cuivre pour les isoler. Le nombre de couches utilisé comme isolant dépend de la conception du transformateur. Ce nombre de couches peut varier



entre 4 et 30 couches. À l'intérieur du transformateur, la cuve est remplie de fluide isolant, habituellement une huile minérale, qui imprègne le papier. Les enroulements et le noyau baignent complètement dans le fluide. Les propriétés diélectriques du papier imprégné d'huile sont beaucoup plus élevées que les propriétés individuelles de ces deux matériaux.

Les fils de cuivre sont aussi revêtus d'un vernis appelé email. L'email fonctionne comme un vernis isolant, mais son efficacité est inférieure à l'ensemble du complexe papier-huile. L'email prévient aussi l'oxydation du cuivre et prévient l'action catalytique du cuivre dans la dégradation de l'huile.

## **2.7 Composants du système d'isolation**

Comme mentionnés précédemment, les composants du système d'isolation des transformateurs de puissance sont l'isolation solide et le fluide isolant.

## **2.8 Isolation solide**

Il y a différents types d'isolation solide utilisés dans les transformateurs.

Les papiers de type cellulosique végétal tel que le papier Kraft, papier Manille ou coton, qui sont faits à partir de fibres de cellulose [21, 22]. Toutefois, le chanvre de Manille et le coton ont été moins utilisés pour des applications dans des transformateurs de puissance, en raison de la diminution rapide des leurs propriétés mécaniques au cours du vieillissement [23].

Le papier Kraft se compose des groupes complexes de fibres cellulosiques végétales du bois lié par des liaisons hydrogène. Cependant, le bois ne se compose pas uniquement de cellulose. 60 à 80 % du bois est constitué de polysaccharides comme la cellulose et l'hémicellulose. Un autre 20 à 30 % est composé de lignine. Le 5 % restant est composé de : résines, acides gras, gommés, cires, protéines, etc.

Les papiers Kraft thermiquement améliorés (TUK), sont aussi fabriqués à base de cellulose. Cependant, ce type de papier contient des additifs stabilisant à base d'azote pour améliorer la stabilité chimique permettant d'améliorer la performance thermique du papier.

Les papiers polymériques sont de nouveaux matériaux à base de polymères destinés à remplacer le papier fabriqué à partir de cellulose. Un exemple de ce type de matériau est le Nomex ©, un type de poly aramide aromatique. Les améliorations de ce matériau par rapport au papier à base de cellulose sont les suivantes : une meilleure résistance thermique et une faible absorption d'humidité. Le principal désavantage de ce type de matériaux est leur coût élevé par rapport au papier cellulosique [24].

Dans certains cas, les transformateurs utilisent une isolation mixte ou hybride ou une partie des enroulements est isolée à l'aide de papier Kraft ou de papier thermiquement amélioré. Seulement certaines parties des enroulements sont isolées à l'aide de papier synthétique, là où la température est plus élevée.

## **2.9 Papier Kraft**

Le papier Kraft de qualité électrique utilisé dans la conception des transformateurs doit être constitué principalement de cellulose. Pour cette raison, les fibres de bois sont traitées pour extraire la majorité des substances autres que la cellulose.

Le papier Kraft obtenu au niveau microscopique est un matériau anisotrope, non homogène et poreux avec une épaisseur qui varie entre 30 à 120 microns. Néanmoins, au niveau macroscopique, le papier semble être un matériau continu et ordonné. Le papier Kraft présente de nombreuses microfissures entre les fibres de cellulose qui le constituent. Aussi, le papier Kraft peut avoir une teneur en eau entre 7 et 8 % en poids dans des conditions normales de température et d'humidité. Le papier Kraft doit être séché et conditionné avant d'être utilisé dans des transformateurs pour réduire sa teneur en humidité à 0,25 % ou moins [4]. Après le procédé de séchage, une réduction supplémentaire du degré de polymérisation est atteinte à une valeur d'environ 950-1000 [4, 25, 26].

### **2.9.1 Composition**

La composition du papier Kraft en moyenne est formée de cellulose (90 %), d'hémicellulose (6-7 %) et de lignine (3-4 %) [11]. L'hémicellulose et la lignine, qui ont été partiellement enlevées, ont pour fonction l'agglutination des fibres de cellulose.

### **2.9.2 Cellulose**

La cellulose, figure 2-3, est un polymère naturel et abondant dans la nature. Les sources d'extraction de la cellulose sont variées, mais essentiellement, elles proviennent du bois de conifères.

La molécule de cellulose est constituée d'une chaîne linéaire de molécules d'anhydroglucose (D-glucose), figure 2-4, unis par des liaisons (1-4)  $\beta$  –glycosidiques [27]. Les chaînes de cellulose sont liées entre elles par des liaisons d'hydrogène et l'association des chaînes crée des microfibrilles de cellulose.

Les fibres de cellulose, figure 2-5, sont disposées en mode parallèle et unies par la lignine. Les fibres ont une structure tubulaire dont les parois sont composées de couches de fibres plus petites appelées fibrilles. Les fibrilles sont composées des microfibrilles qui, à leur tour, sont composées par couches de chaînes de cellulose.

Les molécules de cellulose ont un caractère polaire, en raison de la présence de groupes hydroxylés réactifs, qui confèrent un caractère hydrophile aux fibres de cellulose. Par conséquent, la cellulose montre une affinité avec d'autres molécules polaires telles que l'eau. De plus, leur caractère hydrophile donne la possibilité de créer des liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose au cours du processus de séchage. Les liaisons hydrogène sont la force principale de liaison qui maintient et confère au papier sa force structurelle [28].

### **2.9.3 Morphologie de la cellulose**

Le papier isolant est un système à deux phases mélangées et connectées (régions cristallines et amorphes) [29]. La morphologie de la cellulose est composée de deux régions qui confèrent des propriétés différentes.

La fraction amorphe est hautement déformable et elle est responsable principalement de l'élasticité du papier. Les régions amorphes de la cellulose sont les zones plus accessibles à l'huile et qui seront les plus vulnérables aux mécanismes de vieillissement.

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la région amorphe de la cellulose a été investiguée. Les résultats ont montré que l'addition d'eau à la cellulose pure diminue la  $T_g$  et sa stabilité thermique. Cela signifie que les régions amorphes de la cellulose seront dégradées thermiquement à une température plus basse quand les molécules d'eau sont incluses dans sa structure. Pour cette raison, il est important minimiser la teneur d'eau dans le papier [29].

La région cristalline est la région où les molécules de cellulose forment des structures très ordonnées et qui est responsable de fournir la résistance mécanique et l'intégrité structurale du papier. Les structures cristallines sont plus compactes et stables à haute température et plus dures que les structures amorphes. Cependant, l'eau peut pénétrer par diffusion aux anneaux de glucose et de lévoglucosane. Le degré de cristallinité de la cellulose est compris entre 50 et 90 % [30, 31].

Les processus de dégradation sont initiés dans les deux régions de la cellulose qui produisent différents sous-produits de dégradation. La vitesse de dégradation de la région amorphe est plus grande que celle pour la région cristalline. La partie cristalline pourrait générer principalement des composés furanniques et la partie amorphe produit du CO et du CO<sub>2</sub>. Les deux régions produisent des molécules d'eau et du méthanol à la suite de la dégradation [32].

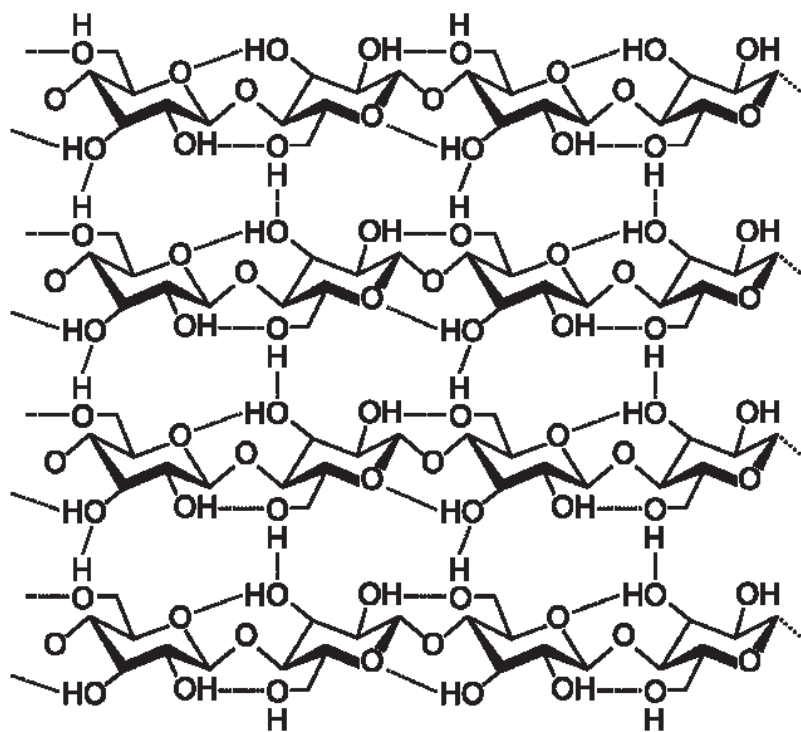


Figure 2-3 Structure de la cellulose.

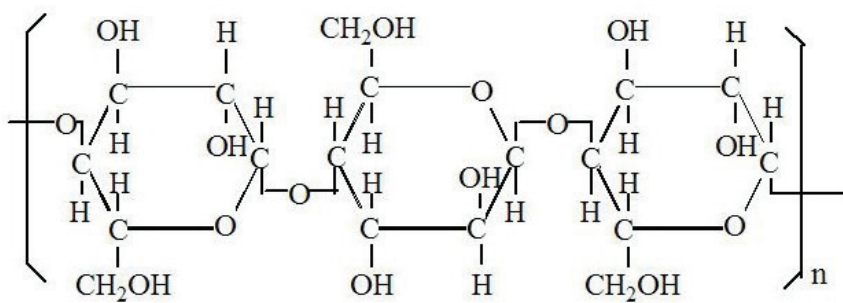


Figure 2-4 Unité d'anhydroglucose [33].

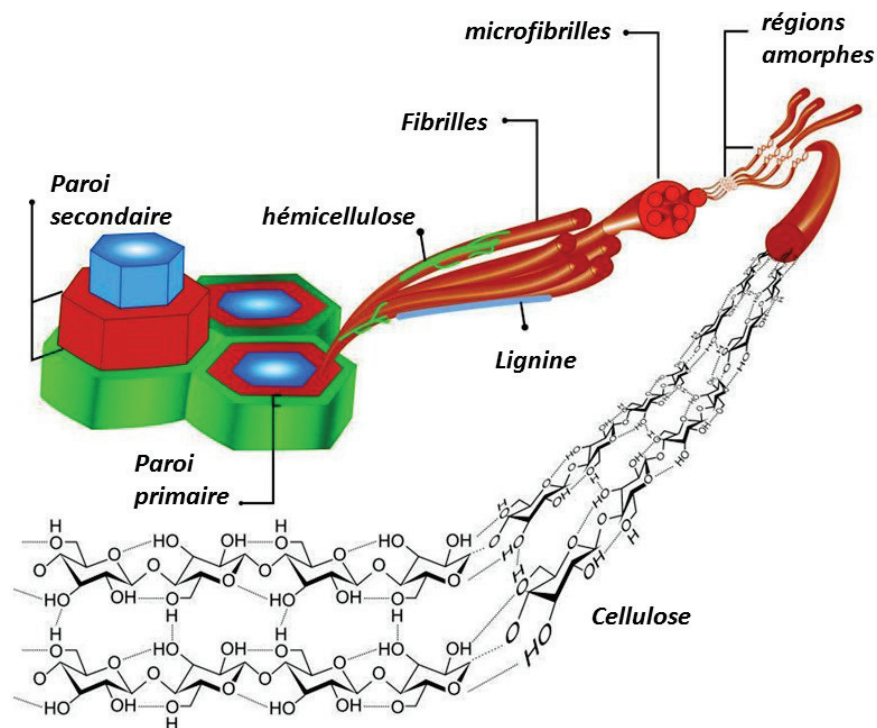


Figure 2-5 Structure des fibres de cellulose, tiré de [34].

#### 2.9.4 Hémicellulose

L'hémicellulose est un type de polysaccharide contenant un mélange de sucres hexose et pentose (xylose, arabinose, glucose, galactose, mannose). L'hémicellulose possède une structure amorphe et elle est plus soluble que la cellulose et son groupe (OH) est plus réactif.

#### 2.9.5 Lignine

La lignine est aussi un biopolymère naturel, amorphe et irrégulier. La lignine, avec la cellulose, forme les parois cellulaires dans les fibres du bois. La lignine possède un caractère hydrophobe qui repousse les molécules d'eau évitant la formation de liaisons hydrogène entre les fibres. La lignine contient aussi des chromogènes qui donnent sa couleur caractéristique au bois et au papier du type Kraft. La lignine a de nombreuses liaisons libres. Cela fait que la lignine est considérée comme une molécule très réactive. Cependant, la lignine est partiellement éliminée pendant la mise en forme du papier. La lignine résiduelle a été dépolymérisée et, par conséquent, son nombre de liaisons réactives est beaucoup plus petit.

### 2.9.6 Fabrication

La méthode originale de fabrication du papier Kraft, « force » en allemand, a été développée par le chimiste allemand Carl F. Dahl en 1884. Cette méthode commence par l'attaque chimique ou pâte chimique. Les copeaux de bois sont cuits (entre 100 °C et 175 °C) dans une solution d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium. La solution chimique dissout la partie rigide des copeaux libérant les fibres de cellulose. Les fibres sont dispersées dans la « liqueur blanche » (eau, hydroxyde de sodium et sulfure de sodium) pour former la pâte puis en formant un tapis de fibres de cellulose. Cette méthode implique l'extraction quasi totale de la lignine et de l'hémicellulose de la pâte de bois. L'étape ultime consiste à drainer l'eau pour enfin, obtenir des couches de papier. La cohésion des fibres de cellulose lorsque le papier est sec dépend uniquement de fibres de cellulose [4]. La pâte à papier obtenue par cette méthode produit des feuilles de papier solides avec un grammage élevé, mais la distribution de masse n'est pas uniforme [28]. Le grammage ou « densité » du papier est un autre facteur important pour choisir les papiers utilisés comme isolants. La densité mesure la masse du papier par unité de surface en grammes par mètre carré. Pour éviter toute confusion avec la définition traditionnelle de la densité, la densité du papier est par conséquent appelée grammage. Le papier utilisé comme isolant diélectrique n'a pas besoin de passer par le processus de blanchiment de la fibre [24]. Le papier Kraft obtient sa couleur marron mate caractéristique en raison de la lignine restante dans le papier. En raison de ce processus, le degré de polymérisation de la cellulose dans la pâte diminue d'une valeur de 20 000 (sa valeur naturelle) à des valeurs d'environ 1200 [25].

Une deuxième méthode est la pâte mécanique. Dans cette méthode mécanique, les copeaux de bois sont broyés pour libérer les fibres de bois. Ce procédé de raffinage décompose la matrice de lignine des copeaux de bois et libère les fibres. Les fibres obtenues par ce procédé sont plus courtes que dans la méthode chimique, parce qu'une partie des fibres sont coupées pendant le broyage. La consommation d'énergie mécanique est élevée, mais la méthode mécanique est moins coûteuse que la méthode chimique [28].

## **2.10 Papier thermiquement amélioré**

Les papiers Kraft thermiquement améliorés (TUK) sont également composés de cellulose, mais dans ce cas, le papier a subi un traitement supplémentaire. Ceux-ci sont la modification chimique de la cellulose et l'addition d'agents stabilisants à base d'azote (1 à 4 %). Les deux traitements réduisent le taux de scission dans les chaînes de cellulose, en ralentissant les réactions auto catalytiques du vieillissement de la cellulose [35, 36] et donc, ralentissent la perte de résistance à la traction du papier.

Les critères, pour considérer un papier isolant comme thermiquement amélioré, sont basés sur la norme ANSI/IEEE C57.100. Un papier isolant est considéré comme étant thermiquement amélioré lorsque : après avoir passé 65 000 heures dans un tube scellé à 110 °C, la résistance à la traction est d'au moins 50 % de sa valeur initiale [37]. La température d'essai peut être augmentée pour diminuer la durée de cette longue procédure. La mesure de la teneur en azote dans le papier a été proposée comme une alternative pour déterminer si un papier est thermiquement amélioré [37].

Les papiers Kraft thermiquement améliorés ont été développés et introduits dans des transformateurs dès 1950 [2]. Les avantages de ce type de papier ont été reconnus par la NEMA (National Electrical Manufacturers Association) en 1962 [37].

L'utilisation du papier TUK augmente la limite autorisée d'élévation de la température des enroulements de 55 à 65 °C pour des transformateurs de puissance immergés dans l'huile. Cela se traduit par une augmentation de la charge nominale des transformateurs contenant du papier TUK comparativement au transformateur contenant du papier Kraft traditionnel.

Différentes méthodes ont été développées et adoptées pour produire du papier Kraft de qualité commerciale thermiquement améliorée. Thermecel (Mc Graw Edison), Permalex (General Electric) et Insuldur (Westinghouse) et Manille ont été quelques-unes des premières méthodes utilisées pour fabriquer des papiers TUK [37, 38].



La comparaison entre papiers TUK et Kraft traditionnel montre que les papiers TUK ont une meilleure performance mécanique au cours d'un vieillissement accéléré [36, 39-41].

Des échantillons de papier TUK de type crêpé avec des teneurs en azote différentes (0,32, 0,38 et 1,83 %) ont été soumis au vieillissement accéléré à 170 °C. À la fin de l'expérience, le papier contenant 1,83 % d'azote a montré une meilleure performance mécanique (50 % de rétention de la résistance à la traction initiale) par rapport aux papiers contenant 0,32 % et 0,38 % d'azote (15 à 20 % de rétention) [37]. Aussi dans la même étude [37], Prévost a montré la performance mécanique des échantillons de papier Insuldur avec 1,1 %, 2,5 % et 3,4 % d'azote au cours d'un vieillissement accéléré à 170 °C. Les échantillons contenant 2,5 % et 3,4 % d'azote présentaient une dégradation de propriétés mécaniques similaire (24 % et 29 %) à la fin de l'essai (500 heures), contre une dégradation de 46 % pour 1,1 % de papier azoté.

### **2.10.1 Fabrication**

Deux méthodes principales ont été utilisées pour modifier le papier Kraft ordinaire afin de produire du papier TUK. La première méthode est la modification chimique de la cellulose et la deuxième est l'addition d'additifs stabilisants azotés.

La première méthode est basée sur la modification chimique des groupes hydroxyle réactifs de la cellulose et de l'hémicellulose pour les remplacer par des groupes plus stables à l'absorption d'eau (cyanoéthyl) via la cyanoéthylation ou l'acétylation au cours de la transformation en pâte à papier [36]. Par conséquent, la teneur en eau dans le papier est réduite. Ce qui améliore la stabilité du papier contre les mécanismes de vieillissement de la cellulose [35]. Cependant, cette modification chimique diminue le nombre de ponts d'hydrogène entre les chaînes de cellulose; ce qui réduit les propriétés mécaniques du papier [37]. Cette méthode a été abandonnée en raison de préoccupations environnementales [2, 41].

Une autre modification chimique de la cellulose dans papier Kraft utilisant l'urée et l'ammonium liquide avec la formation de carbamate a été développée. Toutefois, cette méthode n'a jamais été utilisée à l'échelle industrielle [42, 43].

La deuxième approche consiste à ajouter des additifs stabilisants azotés tels que l'urée, la mélamine, le dicyandiamide et du polyacrylamide. Les amides, qui sont des bases organiques faibles, réagissent avec les produits de vieillissement de la cellulose, réduisant ainsi l'oxydation de la cellulose en consommant partiellement de l'eau et en neutralisant partiellement l'acidité dans l'huile [36, 37]. Cette méthode est généralement appliquée au cours de l'étape finale de la fabrication du papier, interagissant principalement avec les surfaces du papier [36, 37] ou au cours du processus de crêpage, dans les cas des papiers crêpés ou micro crêpés. Cette méthode est largement utilisée pour la fabrication de papier Kraft amélioré thermiquement. Cette méthode est moins coûteuse et moins compliquée que la modification chimique de la cellulose [37]. L'addition de ces additifs à base d'azote augmente la durée de vie du papier et donne une plus grande stabilité thermique, jusqu'à 3 fois plus par rapport au papier Kraft traditionnel [36].

Le procédé Insuldur est indiqué comme l'une des meilleures méthodes pour produire du papier TUK par l'addition des additifs stabilisants. Ceci est dû à la plus grande teneur totale en azote du papier et la durée de vie des additifs azotés dans le papier pendant le vieillissement accéléré [44]. Ceci est contraire aux autres procédés pour papiers TUK où, la teneur en azote baisse plus rapidement ou une perte de teneur plus importante se produit pendant les premières étapes du vieillissement accéléré [44].

### **2.10.2 Mesure de la teneur totale en azote organique**

Deux méthodes permettent de mesurer la teneur en azote organique des échantillons de papiers : Kjeldahl (digestion) et Dumas (combustion) [37].

La méthode Kjeldahl (Figure 2-6) a été développée par Johan Kjeldahl vers 1880. Cette méthode utilise un acide fort, généralement l'acide sulfurique pour digérer l'échantillon. L'azote organique est converti en sulfate d'ammonium, puis le titrage est utilisé pour calculer la teneur en azote de l'échantillon [37, 45]. La méthode Kjeldahl est utilisée par l'industrie des pâtes et papiers selon la norme ASTM D982 et la norme ISO 11261.

La méthode Kjeldahl comprend trois étapes :

La minéralisation : Les échantillons de papiers sont dégradés dans une solution d'acide sulfurique, de sulfate de cuivre et de sulfate de potassium à haute température. Une solution de sulfate d'ammonium est obtenue.

Distillation : Une base, généralement de la soude, est ajoutée à la solution de sulfate d'ammonium pour convertir l'ammonium en ammoniac ( $\text{NH}_4^+$  en  $\text{NH}_3$ ). La solution est portée à ébullition jusqu'à ce que l'ammonium se transforme en vapeur d'ammoniac. Puis, les vapeurs d'ammoniac sont condensées.

Titration : L'ammoniac est quantifié et le pourcentage d'azote dans l'échantillon de papier est calculé.

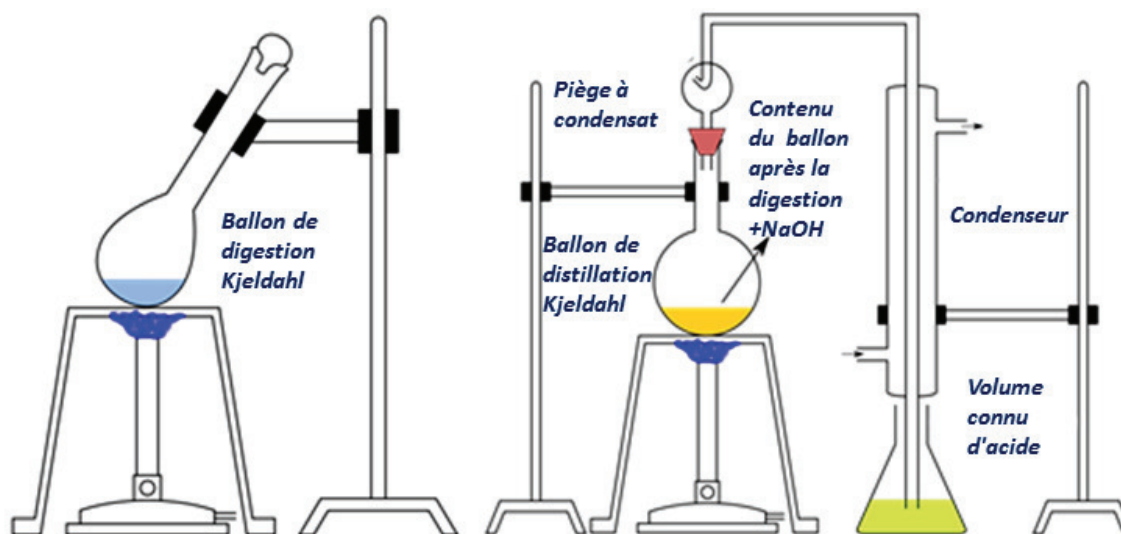


Figure 2-6 La méthode Kjeldahl, tiré de [46].

La deuxième méthode est la méthode de Dumas ou méthode de combustion (Norme ISO 13878). La méthode de Dumas (Figure 2-7) a été développée par Jean-Baptiste Dumas vers 1830. Cette méthode consiste à brûler l'échantillon de papier en présence d'oxygène pur, à haute température pour produire des oxydes d'azote, du dioxyde de carbone, de l'azote et de l'eau. Les oxydes sont réduits pour produire de l'azote gazeux. L'azote total est quantifié via un détecteur de

conductivité thermique (méthode de Dumas améliorée) en comparant les conductivités thermiques des échantillons de papiers avec un matériau de référence ou de contrôle qui a une teneur en azote connue et certifiée telle que l'acétanilide [37, 45]. La précision des résultats dépend du fait que les teneurs en azote de l'échantillon de papier et du matériau de référence certifié ont une valeur similaire.

Malgré le fait que la méthode de Dumas soit plus efficace et plus rapide que la méthode de Kjeldahl pour obtenir des résultats, la détermination de l'azote par combustion n'a pas encore été normalisée par l'industrie papetière. La différence entre les valeurs brutes de détermination de l'azote de Kjeldahl et Dumas, donne des résultats environ 5 % plus élevés avec la méthode de Kjeldahl [37].

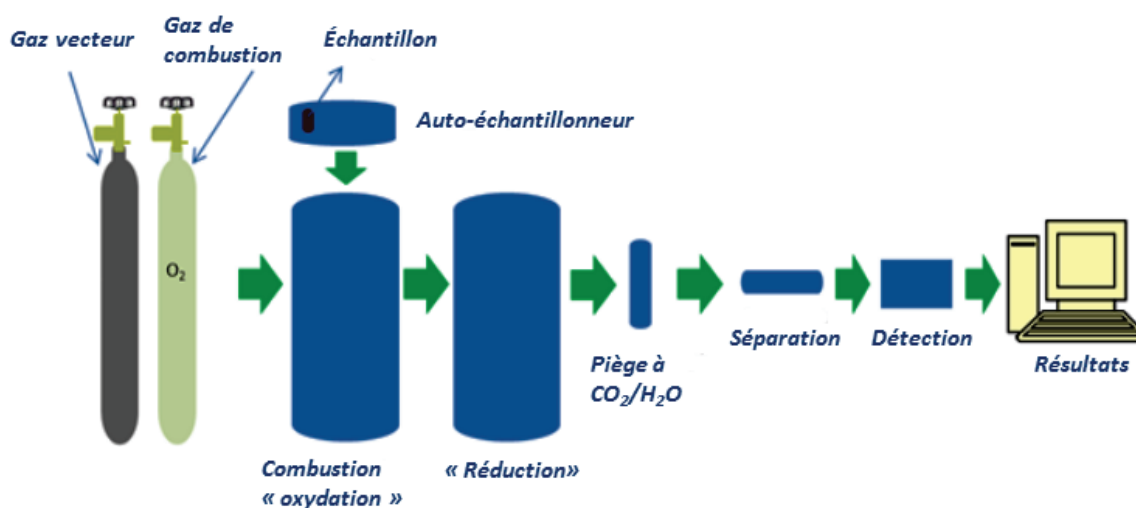


Figure 2-7 Principe de fonctionnement de l'instrument de combustion Dumas, tiré de [47].

## 2.11 Propriétés diélectriques du papier isolant

Les valeurs moyennes des propriétés diélectriques du papier neuf sec non imprégné d'huile sont les suivantes [48] :

Angle de perte ou tangente delta : 0,003 - 0,004

Rigidité diélectrique : 90 kV/cm

Permittivité relative : 1,5 - 3,5

Conductivité :  $10^{-15} - 10^{-17} \Omega^{-1} \text{ cm}$

## **2.12 Propriétés mécaniques du papier isolant**

Décrire le comportement des propriétés mécaniques du papier est compliqué, car, en général, le papier n'est pas un matériau homogène. Le papier a de nombreux niveaux structuraux [49] qui sont interconnectés entre eux.

La résistance mécanique du papier de cellulose est une combinaison de différents facteurs : la résistance individuelle des fibres (fibres de cellulose, microfibrilles et fibrilles) et la résistance des liaisons physiques et chimiques entre les fibres de cellulose [4].

Ces liaisons interfibres sont disposées par la lignine restante et l'hémicellulose qui composent le papier [36]. Entre les fibres, de nombreuses microfissures sont formées. En raison du vieillissement, ces microfissures s'élargissent en diminuant les propriétés mécaniques du papier [50]. Sur la base de ces facteurs, la mécanique de la rupture du papier se développe à travers les deux voies suivantes : les liaisons interfibres se brisent dans un papier avec une matrice faiblement liée ou les fibres individuelles se brisent dans un papier avec une matrice fortement liée [51].

La structure fibreuse et anisotrope pourrait être considérée comme un matériau viscoélastique, ce qui signifie que la cellulose présente une réponse élastique et un écoulement plastique en raison de l'existence de deux types des structures morphologiques différentes : amorphes et cristallines [31, 52]. Cette diversité produit des variations lors de la mesure des propriétés mécaniques.

### **2.12.1 La structure hiérarchique du papier**

Les papiers tiennent leur résistance mécanique des différents niveaux structuraux. Par exemple, au niveau moléculaire, le poids moléculaire de la cellulose et le degré de polymérisation des chaînes de cellulose jouent un rôle important. Cependant, les propriétés physiques du papier, comme les propriétés mécaniques, sont fortement liées à sa microstructure. La microstructure décrit la disposition des fibrilles et des fibres qui donnent les propriétés finales du papier.

Les paramètres structurels qui gouvernent la microstructure du papier comportent des structures de différentes tailles : nanométriques (structures moléculaires), microns (morphologie de la fibre) et en millimètres (méso et macro structures).

La structure du papier présente les principaux paramètres suivants [28] :

Morphologie de la fibre : qui comprend la longueur et la largeur de la fibre et le contenu, type et qualité de « fines de cellulose ». Les fines de cellulose sont de très petites particules telles que les fibres très courtes, des fragments des parois des fibres et des cellules du parenchyme qui remplissent les vides entre les fibres du papier. L'addition des fines de cellulose pourrait améliorer ou interférer entre les forces de liaison entre fibres [53, 54]. Aussi, il y a des malformations dans les fibres, telles que des boucles et des nœuds.

Propriétés de la fibre : qui comprend la résistance des fibres, la distribution de la résistance mécanique et le module de la fibre.

La connectivité des fibres « fibre connectedness » : qui comprend la force de liaison entre fibres et la surface relative associée « relative bonded area » (RBA). La RBA est définie comme la fraction de la surface de la fibre qui est liée à d'autres fibres.

Microstructure du papier : qui comprend la résistance individuelle des microfibrilles, des fibrilles, des fibres et de la force de liaison entre elles, le grammage du papier, la distribution de la masse, la souplesse de la fibre et la surface spécifique.

Mésostructure du papier : au cours de la fabrication du papier, les variations locales du grammage (densité du papier), de la distribution de l'orientation des fibres, les pores et la résistance interfibre (zone de contact entre les fibres de cellulose individuelles) et des autres défauts de fabrication produisent des zones nommées mésostructure. Les mésostructure sont des niches où le papier commencera à se déchirer sous une contrainte mécanique [51].

### 2.12.2 Degré de polymérisation

La cellulose est composée de chaînes de molécules de D-glucose. Le nombre moyen d'unités de D-glucose par chaîne de cellulose donne le degré de polymérisation moyen de la cellulose (DP). Cette technique est loin d'être exacte, car elle est basée sur des relations empiriques. La mesure du DP est encore la seule à être utilisée et reconnue par l'industrie électrique.

Pendant le processus de vieillissement, les chaînes de cellulose sont susceptibles de se scinder et la valeur du DP peut baisser jusqu'à environ 200 unités glucosées ou moins. Il y a quelques étapes qui relient la diminution de DP et la dégradation des propriétés mécaniques au cours du vieillissement du papier.

La taille de l'échantillon est un autre avantage de la mesure du DP contrairement au cas de la mesure des propriétés mécaniques, pour surveiller l'état du papier. La mesure du DP nécessite seulement une petite quantité de papier. Dans le cas de la résistance à la traction, plusieurs échantillons de papier d'une grande longueur précise sont nécessaires. Par exemple, la norme (ASTM D828) pour les mesures de traction de papier requiert 10 échantillons de 100 mm, 180 mm ou même 250 mm de longueur [55, 56].

Certains critères indiquent que le papier Kraft arrivera à sa fin de vie théorique lorsque le DP atteindra la valeur de 200 ou lorsque 50 % de ses propriétés mécaniques initiales seront perdues [4, 57, 58]. Cependant, la dépolymérisation extrême du papier n'est pas toujours la cause d'un défaut dans les transformateurs. Une analyse post-mortem des transformateurs de puissance a montré des valeurs moyennes de DP pouvant varier de 219 à 919, et la dégradation du papier varie en fonction de la hauteur de la bobine. Donc, la dégradation sera généralement plus grande à des hauteurs plus élevées [55, 59], puisque la température y est plus élevée. Cependant, la distribution de température à l'intérieur du transformateur dépend aussi de la conception du système de refroidissement utilisé.

Autres études postulent que la fin de la vie du papier pourrait être marquée lorsque le papier a perdu 80 % de la résistance initiale à la traction [31]. Par conséquent, jusqu'à présent, il n'y a pas de valeur définie ou définitive à établir la fin de la durée de vie du papier.

### **2.12.3 Résistance à la traction du papier (Indice de traction)**

La résistance mécanique d'un matériau est généralement décrite comme la capacité à résister à une force sans défaillance. Il est habituel d'utiliser la résistance à la traction pour décrire cette caractéristique dans les matériaux. La résistance à la traction dans le matériau peut être décrite comme la mesure d'une force axiale nécessaire pour casser l'échantillon.

Cependant, dans l'industrie des pâtes et papiers, la norme utilisée pour mesurer la résistance à la traction a sa propre définition. L'indice de traction est la méthode courante pour décrire la résistance à la traction dans les échantillons de papier. Cet indice est défini comme une force à la rupture par unité de longueur et divisé par le grammage du papier (norme TAPPI T 494 et ASTM D828). Dans ce cas, l'épaisseur de l'échantillon de papier n'est pas prise en compte parce que la force mesurée varie très peu par rapport à l'épaisseur du papier.

La résistance à la traction du papier donne une indication relative du nombre de chaînes intactes de cellulose ainsi qu'une idée de l'état des liens entre les fibres de cellulose [60]. Selon la disposition des fibres de cellulose dans le papier, deux orientations avec une variation de la résistance à la traction dans le papier ont été observées. La direction de la machine (MD), soit le sens de la plupart des fibres et la direction transversale (CMD) qui est le sens opposé de l'orientation des fibres. La résistance à la traction dans la direction CMD est 50 % plus bas par rapport à MD [61].

Dans certains cas, l'indice de traction au début du vieillissement accéléré est supérieur à l'indice de traction initial d'un nouvel échantillon de papier Kraft. Ceci peut être expliqué par l'effet de recuit « annealing » qui produit plus de liaisons d'hydrogène entre les fibres cellulosiques [31].

Une étude de vieillissement accéléré, utilisant un conducteur de cuivre avec plusieurs couches de papier pour simuler l'isolation réelle des enroulements, a montré que l'indice de



traction est différent selon la position du papier. La couche extérieure, celle en contact direct avec l'huile présente une perte additionnelle de 16 % en comparaison avec la couche interne, soit celle en contact avec le fil de cuivre, en raison de l'interaction avec des molécules des acides formées par l'oxydation graduelle de l'huile avec la couche extérieure [50].

Les valeurs obtenues à partir de la mesure de la résistance du papier sont des moyennes. Cependant, la rupture du papier n'est pas contrôlée par les valeurs moyennes, mais par des valeurs plus basses détectées en raison des variations locales mentionnées ci-dessus [51]. Pour cette raison, l'écart-type des valeurs de résistance à la traction est plus grand en comparaison aux valeurs mesurées de  $DP_v$ . C'est pour cette raison qu'il existe une préférence pour l'utilisation des valeurs de  $DP_v$  comme indicateur de la résistance mécanique du papier, due à la faible variabilité de ses valeurs. Cependant, le  $DP_v$  est un indicateur au niveau moléculaire de la structure du papier, et l'indice de traction au niveau macrostructural.

#### **2.12.4 Modes « Wide-span » et « zero/short span » de la résistance à la traction du papier**

Il existe des modes pour mesurer la résistance à la traction dans le papier. Les modes sont basés sur l'essai de traction normalisé, mais la principale différence entre les deux modes est la longueur initiale de l'échantillon (longueur de l'échantillon entre les mâchoires de la machine de traction).

Une première approche s'appelle « wide span » (Norme Tappi T 494 et ASTM D828), dans ce mode, l'échantillon est sollicité en traction avec une distance entre les mâchoires de  $180 \pm 5$  mm et une vitesse d'allongement de 25 mm/min. La longueur de l'échantillon pourrait être plus petite, mais le rapport entre la longueur de l'échantillon et la vitesse d'allongement devrait être le même, soit d'environ 7,2. Cet essai mesure la résistance à la traction du papier et donne une idée de la force de liaison entre les fibres de cellulose à l'intérieur de la matrice de papier. Cet indice donne une indication générale de la résistance du papier comme une seule entité. Les résultats, en utilisant ce mode, ont montré que le papier présente un comportement élasto-plastique [31].

Le deuxième mode est appelé « zero-span » (Norme Tappi T 231). Dans ce mode, l'échantillon de papier est soumis à un effort de traction avec un écartement entre outillages qui théoriquement est égale à zéro, mais qui en réalité, sont de quelques microns, où la distance dépend du type d'équipement d'essai utilisé. La vitesse d'allongement est déterminée par essai et erreur jusqu'à ce que l'échantillon de papier brise dans  $2,5 \pm 0,5$  seconde. Cette méthode a été développée essentiellement comme une méthode alternative pour mesurer la résistance des fibres individuelles dans l'industrie du papier. La méthode habituellement utilisée pour tester des fibres individuelles est longue, laborieuse et a besoin d'un nombre élevé de tests valides. Dans cet aspect, le « zero span » est théoriquement un moyen plus rapide pour mesurer la force dans les fibres.

Lorsque la distance entre les mâchoires n'est pas nulle, mais très petite comme 0,6 mm, le mode est aussi appelé « short span ». Un des avantages de la méthode du « short span » est qu'il est possible de faire des mesures sur des échantillons de papier très vieillis provenant de post-mortem de transformateurs. Les échantillons de papier vieillis ne peuvent pas être testés avec le mode « wide span » parce que dans de nombreux cas, les échantillons sont trop fragiles et ils sont normalement trop pliés pour obtenir de longs échantillons.

Cet indice mesure théoriquement la résistance individuelle des fibres de cellulose dans le papier. En supposant que la pression sur les mâchoires de la machine est communiquée directement aux fibres de cellulose. Il est possible de dériver une expression pour l'indice de traction à « zero-span » [31].

Les résultats de résistance à la traction « wide-span » et « zero-span » suggèrent que la perte de résistance mécanique du papier est principalement due à la perte de résistance à la traction individuelle des fibres de cellulose. Cependant, le papier se casse lorsque la perte totale de résistance de liaison entre les fibres est atteinte [31].

## **2.13 Isolation liquide**

Un fluide isolant approprié pour les transformateurs de puissance doit présenter de bonnes propriétés diélectriques et de transfert de chaleur, une faible viscosité, une bonne stabilité contre l'oxydation et la dégradation thermique, un faible coût, une grande disponibilité et une longue durée de vie [62]. L'huile minérale, qui remplit les conditions ci-dessus, est le principal fluide diélectrique pour les transformateurs de puissance, utilisé en milliards de litres [62]. Cependant, depuis les années 1990 [62], en raison des préoccupations environnementales, la recherche pour trouver ou développer de nouveaux fluides entièrement biodégradables, non toxiques, à faible niveau de toxicité, ayant un point de feu élevé et une facilité de recyclage et d'élimination [63] commence à être une priorité pour la nouvelle génération de fluides pour transformateurs. Dans le cas des huiles minérales, elles ne possèdent aucune de ces nouvelles caractéristiques requises.

Les huiles souffrent de l'effet du vieillissement et de la dégradation. Ces processus dépendent des conditions de fonctionnement des transformateurs tels que la température, concentration d'oxygène et l'humidité. Toutefois, la maintenance des huiles et l'utilisation de déshydratants et/ou filtres pour éliminer l'humidité et les boues augmentent la durée de vie de celles-ci. Les considérations économiques et environnementales sont cruciales dans le choix du type d'huile à utiliser.

### **2.13.1 Fonctions principales des huiles isolantes**

Les fonctions des huiles isolantes sont essentielles pour prolonger et maintenir le bon fonctionnement des composantes du transformateur au cours de sa vie utile.

Le transformateur a des pertes d'énergie sous forme de chaleur. Cette chaleur produit une augmentation de la température interne du transformateur. Les hautes températures endommagent le papier Kraft et donc la durée de vie du transformateur s'en trouve diminuée. Pour cette raison, le fluide isolant joue une fonction importante comme caloporteur, afin d'éliminer l'excès de chaleur produite à l'intérieur du noyau et des enroulements en l'évacuant en dehors du transformateur.

La deuxième fonction principale est d'isoler les enroulements. Le papier et le fluide isolant forment le complexe isolant pour les enroulements. Le fluide pénètre dans les poches vides (pores) du papier et les remplit. Les fluides isolants augmentent ainsi l'efficacité d'isolement du papier cellulosique.

Finalement, en raison de politiques environnementales, des caractéristiques supplémentaires pour les fluides isolants seront dans un futur rapproché de plus en plus requises, telles qu'une biodégradabilité plus élevée, la non-toxicité, des points de feu et d'éclair élevés et une facilité de recyclage et d'élimination [63].

## **2.14 Types de fluides isolants**

Les types de fluides isolants utilisés dans les transformateurs sont : les huiles minérales (paraffiniques ou naphthéniques) les huiles de silicone, les huiles à base d'esters synthétiques et d'esters naturels.

### **2.14.1 Huiles minérales**

L'huile minérale est le principal fluide diélectrique pour les transformateurs de puissance et la plus utilisée, son utilisation se mesure en milliards de litres [62], à cause de son faible coût, et de ses bonnes propriétés diélectriques [58]. Cependant, l'huile minérale a un bas taux de biodégradabilité, soit entre 20 et 40 % [64], une faible tolérance à l'humidité. Elle provient de sources non renouvelables et est plus inflammable que certains autres fluides.

Les huiles minérales pour les transformateurs sont formées de quatre différents types d'hydrocarbures : paraffines, naphthènes, alcènes et aromatiques. Les huiles commerciales sont nommées en fonction du contenu de leurs composantes. Le contenu d'alcènes dans les huiles est nuisible, car ils accélèrent la dégradation des huiles. Pour cette raison, le contenu d'alcènes est extrait de même que le contenu en soufre en raison de son effet corrosif. Des additifs antioxydants ou des inhibiteurs sont ajoutés dans l'huile minérale pour ralentir le processus d'oxydation. Les huiles contenant au moins 800 ppm de DBPC « Di-tertiary-butyl-para-cresol » sont appelées huiles

inhibées, et si l'huile n'en contient pas, elle est appelée huile non inhibée. Le DBPC capture les radicaux libres présents dans l'huile.

### **Huiles paraffiniques**

Ce type d'huile présente une meilleure stabilité contre l'oxydation et la dégradation thermique. Cependant, elle présente une viscosité élevée à basse température et il y a formation de particules, provenant de la dégradation des produits. Ces particules précipitent alors pour former des boues (dépôts) qui peuvent bloquer le système de refroidissement des transformateurs. De plus, en raison de la haute teneur en cire dans leur composition, le point d'écoulement aux basses températures est élevé; ce qui constitue un inconvénient majeur pour une utilisation dans des endroits avec des conditions très froides. Le pourcentage du constituant paraffinique dans ce type d'huile est supérieur à 56 %.

### **Huiles naphthéniques**

Ces huiles présentent une stabilité thermique faible et sont plus facilement oxydables que les huiles paraffiniques. Cependant, avec l'ajout d'additifs antioxydants et des procédés de raffinage améliorés, ce type d'huile a surmonté ces désavantages initiaux.

Leur indice de viscosité est évalué de moyen à bas, et leur contenu en cires est bas lui aussi. Les produits d'oxydation des huiles naphthéniques sont plus solubles et ils ne précipitent pas. Ces huiles contiennent un pourcentage de composantes paraffiniques inférieur à 50 %. Les huiles naphthéniques sont les plus utilisées en Amérique du Nord.

#### **2.14.2 Huiles de silicone**

Les huiles de silicone ont été utilisées pour la première fois dans les transformateurs durant les années 1970. L'huile de silicone est composée de monomères de siloxane qui forment des chaînes de polymère. La principale caractéristique des huiles de silicone est sa bonne stabilité chimique et surtout thermique.

L'huile de silicone a un point d'éclair très élevé, soit d'environ 300 °C, en comparaison aux huiles minérales qui est d'environ 150 °C. Pour cette raison, les risques d'incendie et d'explosion

sont diminués par rapport à l'huile minérale. Elle peut alors être utilisée de façon plus sécuritaire à proximité des zones habitées et à l'intérieur de bâtiments.

La viscosité de cette huile est faible à basse température et elle peut donc être utilisée dans les régions où les climats sont plus froids. Toutefois, les inconvénients de l'huile de silicone sont : des propriétés diélectriques inférieures à celles des huiles minérales, leur coût très élevé, la non-biodégradabilité et leur taux d'expansion supérieurs à celui des huiles minérales.

### **2.14.3 Fluides à base d'esters**

Les esters sont utilisés comme fluides isolants depuis au moins 25 ans. Que ce soit dans les transformateurs de distribution [63, 65] et les transformateurs de moyenne puissance, 420 kV et 450 kV [66, 67], et pour des applications spéciales comme les transformateurs de traction. Les transformateurs de puissance de taille moyenne remplis d'esters naturels ont montré une meilleure performance que ceux opérés avec de l'huile minérale [66].

La haute concentration d'eau dans les fluides d'isolation est nocive pour le fonctionnement du transformateur. De grandes quantités d'humidité augmentent la conductivité du fluide ainsi que la probabilité de formation de bulles qui détériorent la performance diélectrique. De plus, en doublant la quantité d'eau dans la cellulose, cela accélère le vieillissement d'un facteur de dix [68]. Cependant, la limite de saturation en humidité élevée des esters permet de dissoudre une quantité plus élevée d'eau par rapport aux huiles minérales. Ceci réduit le risque de présence dangereuse d'émulsions, d'eau libre dans le fluide et de formation de bulles [69].

La forte concentration d'acides gras (HMW) dans les esters augmente facilement l'acidité totale par rapport à l'huile minérale. Ces acides HMW sont considérés comme inoffensifs pour la cellulose [70]. Seuls les acides de faible poids moléculaire (LMW), probablement produits lors du vieillissement de la cellulose [71], ont un effet agressif sur la dépolymérisation de la cellulose par le mécanisme d'hydrolyse acide [65]. La mesure de l'acidité totale des esters ne fournit pas d'information sur le type d'acides et leurs caractéristiques (caractère hydrophile ou hydrophobe, poids moléculaire faible ou haut et caractère polaire) et par conséquent, elle n'est pas un bon

indicateur du vieillissement des esters. Un problème similaire a été observé pour le facteur de puissance et le facteur de dissipation diélectrique. Des valeurs élevées de ces paramètres impliquent des propriétés diélectriques plus faibles, mais ceci ne s'applique pas aux esters naturels vieillis [65].

Jusqu'à présent, il n'existait aucune méthode normalisée pour mesurer spécifiquement les acides de type LMW. Cependant, des études ont montré que les acides LMW, caractérisés par leur caractère polaire, pourraient être récupérés à partir du lavage des échantillons de papier vieilli dans un ester avec de l'eau, pour en extraire les acides solubles dans l'eau de LMW [72, 73]. L'acide total mesuré de cette solution a montré une correspondance avec la diminution de l'indice de traction [72]. Cependant, cette méthode de mesure des acides LMW ne garantit pas que toutes les espèces LMW soient extraites pendant le processus de lavage.

Des études de vieillissement des esters naturels ont montré que leur oxydation précoce induit un processus modifiant la structure moléculaire de l'huile provoquant ainsi une « gomme » qui précipite. [74], ce qui conduit à un fort accroissement de la viscosité cinématique des fluides et de la présence de points chauds dans les transformateurs [66]. Ces facteurs ne facilitent pas le remplissage des transformateurs normalement conçus pour de l'huile minérale avec des esters. Le circuit de refroidissement interne doit être redessiné et la capacité de refroidissement doit être augmentée; ce qui signifie des coûts plus élevés [67].

En résumé, les esters naturels et synthétiques ont des points de feu et d'éclair plus élevés, une limite de saturation élevée pour la teneur en humidité et une bonne stabilité thermique. Cela ne signifie pas nécessairement que les esters sont supérieurs à l'huile minérale. Chaque type de fluide a ses avantages et ses inconvénients [75]. Certaines des propriétés diélectriques des esters sont similaires ou meilleures que celle de l'huile minérale, comme la rigidité diélectrique (tension de claquage) [65, 76-78] et la permittivité (constante diélectrique) [65, 79]. Néanmoins, d'autres caractéristiques sont inférieures dans les esters tels que leur haute viscosité [65, 77, 80], une turbidité plus élevée [75], un facteur de puissance plus élevé [65], un facteur de dissipation

diélectrique [81] et une propagation plus facile des streamers [82] pour induire une plus faible tension de claquage [7, 83-87].

### **Esters naturels**

Parmi les huiles végétales, les esters naturels sont un des fluides diélectriques qui ont atteint le niveau de maturité nécessaire pour être utilisé dans les transformateurs. Les fluides commerciaux suivants sont de bons exemples d'huiles végétales utilisées actuellement dans des transformateurs : BIOTEMP® (ABB en 1999), Envirotemp FR3 (Cooper Industries en 2000) [88], Midel eN 1215 et MIDEL eN 1204 (M & I Materials, fabriqué à partir de soja et colza/canola respectivement).

Les esters naturels comme liquides diélectriques sont connus depuis les années 1900 [62]. Les esters naturels ont été utilisés dans des applications en électrotechnique. Prenons par exemple, le cas des condensateurs remplis d'huile de ricin.

Actuellement, les esters naturels connaissent une deuxième vie en tant que fluide potentiel pour les transformateurs de puissance. L'addition d'additifs chimiques améliore leurs caractéristiques habituelles de faible stabilité à l'oxydation, de faible facteur de dissipation et de point d'écoulement élevé [62].

Les esters naturels sont facilement biodégradables à un taux de biodégradabilité variant de 70 % à 100 % en 28 jours. Les esters naturels sont peu toxiques et ils ont un faible niveau d'inflammabilité ou d'explosion. Les esters naturels ont aussi une haute stabilité thermique avec un point d'éclair de 360 °C.

Des études ont montré que, lors du vieillissement du papier imprégné d'esters naturels, ces derniers présentent en général une faible concentration de produits de dégradation de la cellulose (CO, CO<sub>2</sub>, 2-FAL et 5-HMF) [89]. Ceci indique une lente dépolymérisation de la cellulose ainsi qu'une meilleure stabilité thermique du papier dans esters naturels par rapport à l'huile minérale [90-92]. Lors de l'utilisation d'esters naturels, les transformateurs sont exempts de



sulfures corrosifs nocifs pour les enroulements de cuivre [93]. La diminution du taux de résistance à la traction du papier est également ralentie [57, 91].

Lorsque l'huile minérale est mélangée avec des esters, le fluide mixte montre une amélioration de certaines propriétés diélectriques et aussi de la limite de saturation en eau [3, 94]. Cependant, le gros inconvénient des esters naturels est une pauvre stabilité à l'oxydation [91], car, les doubles liaisons dans les acides gras insaturés sont facilement oxydées [65]. Pendant le processus d'oxydation des esters naturels, il ne se forme pas de précipités solides, mais, ils sont par contre, polymérisés. En raison de cet effet, leur viscosité augmente et leurs propriétés diélectriques diminuent. D'autres limitations pour l'utilisation des esters sont leur coût plus élevé, par rapport à l'huile minérale, et la forte concentration d'eau et d'acides générés pendant le vieillissement.

### **Esters synthétiques**

Les esters synthétiques ont de bonnes propriétés diélectriques, des points de feu et d'éclair élevés, une limite de saturation élevée en humidité et une bonne stabilité thermique. L'huile Midel 7131 (M&I Materials) est un exemple de ce type d'ester synthétique.

Les esters synthétiques contiennent des esters de pentaérythritol, un type d'ester organique. Ce fluide est créé sur la base d'alcools et d'acides saturés. Les deux sont synthétisés en formant l'ester. Les esters synthétiques sont entièrement biodégradables, satisfaisant aux exigences environnementales. Les esters absorbent aussi beaucoup d'humidité; jusqu'à 600 ppm sans réduire considérablement leurs propriétés diélectriques. L'ester synthétique a aussi une capacité thermique plus élevée pour l'extraction de la chaleur par rapport à l'huile minérale. Ils ont aussi une bonne résistance électrique et un point d'éclair beaucoup plus élevé que les huiles minérales.

Les esters synthétiques ont montré une meilleure stabilité contre l'oxydation par rapport aux esters naturels. Cependant, l'augmentation de la viscosité cinématique dans les esters

synthétiques vieillis est plus élevée que pour l'huile minérale [74]. Aussi, l'expérience et les connaissances avec ce type d'esters dans les transformateurs de puissance sont très limitées.

### **2.15 Dégradation de l'isolation solide**

Les propriétés diélectriques et mécaniques sont les principales propriétés que le papier doit préserver pendant la durée de vie des transformateurs de puissance. Cependant, le papier imprégné d'un fluide isolant vieillit et perd graduellement certaines de ses propriétés. Les propriétés diélectriques du papier restent presque intactes au cours du vieillissement de la cellulose et ne favorisent pas la défaillance du transformateur [4-6]. Ceci est contraire à la performance mécanique du papier, où la dépolymérisation de la cellulose produit un matériau très fragile [61]. Dans ce cas, le papier ne peut résister à des forces externes telles que la force électrostatique (frottements), les vibrations des enroulements, la pression de l'huile et autres forces produites pendant le fonctionnement normal ou anormal (court-circuit) du transformateur [4, 95], ce qui pourrait entraîner une défaillance totale. Pour cette raison, la durée de vie des transformateurs est souvent associée à la dégradation des propriétés mécaniques du papier.

### **2.16 Vieillissement du papier Kraft**

Plusieurs études ont été rapportées sur la progression du vieillissement du système d'isolation huile-papier. La dégradation de la cellulose dans les transformateurs dépend principalement de la teneur en eau et des acides et sera accélérée par différents facteurs tels que la température et la concentration en oxygène [30, 96]. La teneur en eau et des températures élevées sont des facteurs qui accélèrent la dégradation de la cellulose. Lors de la dégradation, l'eau générée s'accumule dans le papier en raison de son affinité pour celui-ci. On estime que le papier absorbe 0,5 % en poids d'eau supplémentaire chaque fois que la valeur  $DP_v$  est la moitié de la valeur précédente. À la fin de la durée de vie du papier, le papier peut avoir accumulé jusqu'à 5 % en poids d'eau et l'huile aurait 0,1 % en poids d'eau [11]. Cependant le contenu en oxygène est le facteur ayant le moins d'impact sur le vieillissement [11].

Bien que le vieillissement de la cellulose dans l'huile ne soit pas encore entièrement compris, certain, des mécanismes impliqués dans le processus de vieillissement ont été décrits dans la littérature.

### **Mécanisme de vieillissement de la cellulose**

Les trois mécanismes (Figure 2-8) principaux du vieillissement de la cellulose sont l'hydrolyse acide, l'oxydation et la pyrolyse ou dégradation thermique [4, 97, 98]. Parmi ces mécanismes, l'hydrolyse acide a été identifiée comme le mécanisme principal de la dépolymérisation des échantillons de papier à base de coton (100 % de cellulose) sous une atmosphère d'air ou d'azote, et ce, même quand il y a des réactions d'oxydation en même temps [99]. La même importance dans le vieillissement de la cellulose par hydrolyse acide dans les papiers Kraft a été observée [11, 99, 100].

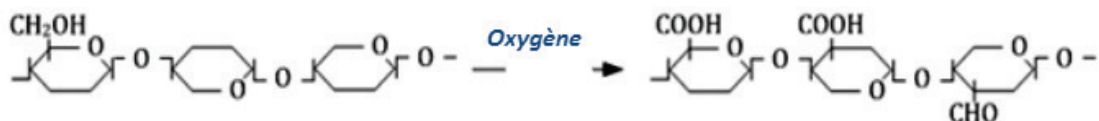
Les trois mécanismes agissent de manière interconnectée. L'oxydation n'a pas l'énergie nécessaire pour briser le lien, mais l'affaiblit. Tandis que les mécanismes thermique et hydrolytique sont aptes à briser les liens des chaînes de cellulose en ouvrant des anneaux de glucose et par la formation subséquente de composés dérivés du glucose dégradé [27] (composés furanniques, acides organiques et oxydes de carbone, eau et d'autres gaz) qui s'équilibrent vers l'huile [101]. Donc, il est très difficile de distinguer les produits de dégradation des chaînes de cellulose comme le produit d'un mécanisme spécifique.

#### Dégradation par pyrolyse ou thermolyse



*Scission de liaisons glycosidiques et ouverture des anneaux de glucose*

#### Dégradation par oxydation



*Humidité produite et liaisons glycosidiques affaiblies*

#### Dégradation par hydrolyse



*Production de glucose*

Figure 2-8 Mécanismes de vieillissement de la cellulose tiré de [27, 102].

### Dégradation par hydrolyse acide

L'hydrolyse acide du papier est régie par une réaction catalysée où, les ions  $\text{H}^+$  sont générés lors de la dissociation des acides carboxyliques dans l'eau à partir de la dépolymérisation du papier. Le procédé d'hydrolyse est auto catalytique [73]. L'eau et les acides attaquent les liens glycosidiques qui servent à fixer les motifs de glucose. Bien que le papier soit séché pour être utilisé comme matériau diélectrique, la teneur résiduelle en eau dans le papier peut être suffisante pour déclencher les réactions de dégradation hydrolytique. La quantité d'eau impliquée dans cette réaction augmente à cause d'autres processus de vieillissement dans l'huile [103]. Également, la teneur en eau augmente l'effet catalytique des acides formés par le vieillissement de la cellulose [36].

### Dégradation par oxydation

L'oxygène se trouve dissout dans l'humidité du papier, mais aussi dissout dans l'huile. Pendant le processus d'oxydation de la cellulose, les groupes hydroxy méthyle de la molécule de cellulose sont oxydés pour former des groupes carbonyles. Ces groupes carbonyles, sous la forme

d'aldéhydes et d'acides, affaiblissent les liens glycosidiques qui provoquent par la suite la rupture des chaînes de cellulose par les autres mécanismes de dégradation [32, 103].

La concentration d'oxygène affecte aussi la génération des produits du vieillissement de la cellulose. À des concentrations élevées d'oxygène, des molécules de CO<sub>2</sub> et d'eau sont produites, tandis qu'à de faibles niveaux d'oxygène, la production de CO<sub>2</sub> est minimum, et la formation de dérivés furanniques est favorisée [32].

Pour comprendre l'impact de l'oxydation sur le vieillissement, mentionnons que si la quantité d'oxygène dans l'huile pouvait être réduite de 30 000 ppm à 300 ppm, la dépolymérisation de la cellulose accélérée par l'oxydation pourrait être réduite par un facteur de 16 [11].

Bien que les mécanismes d'oxydation et d'hydrolyse acide soient différents, les deux réactions se produisent en même temps et les produits de réaction servent de catalyseurs pour des réactions ultérieures. C'est-à-dire que les groupes carboxyliques, produit de l'oxydation, contribuent à l'hydrolyse acide et de manière similaire, les produits d'hydrolyse acides sont sensibles à l'oxydation [104].

### **Dégradation par pyrolyse ou thermolyse**

La pyrolyse de la cellulose, lorsque la température dépasse 150 °C, produit la rupture de ses molécules et la production de molécules de sucre, des oxydes de carbone et de l'eau. Grâce à des réactions complexes supplémentaires, des groupes carboxyliques, aldéhydes, gaz, l'eau supplémentaire, des acides et des hydrocarbures de faible poids moléculaire seront formés. Les composés de dégradation par pyrolyse sont formés principalement dans les régions cristallines de la cellulose. Aussi, le lévoglucosane, dérivé de la dégradation du glucose est déshydraté pour former des composés furanniques, qui à leurs tours, libèrent des oxydes de carbone et de l'eau [101]. Il a été démontré que ce mécanisme peut aussi intervenir à plus basse température probablement dans les zones cristallines où l'eau, les acides et l'oxygène n'ont pas accès. Ce mécanisme a été nommé « pyrolyse like mécanisme » [105].

## **2.17 Vieillissement des papiers TUK**

En plus des mécanismes de vieillissement observés dans le papier Kraft, d'autres réactions ont été observées dans le vieillissement du papier TUK en raison de l'ajout d'additifs stabilisants.

Les additifs stabilisants tels que le polyacrylamide et le dicyandiamide, introduits dans les papiers Insuldur TUK, réagissent pendant le vieillissement de la cellulose. Le polyacrylamide se décompose en acide polyacrylique, en mélamine et en ammoniacque par hydrolyse acide [6, 36]. Une partie de l'ammoniac et d'autres amides primaires réagissent avec le 2 -furaldéhyde (2-FAL) pour former le furfuramide et les mélanoïdines [6, 36], ce qui explique pourquoi il n'y a presque pas de 2 -FAL dans les papiers TUK vieilli [2, 36]. L'ammoniac réduit également les groupes terminaux réactifs de la cellulose, consommant de l'eau et produisant des acides via les réactions de Maillard [36]. D'autres amines (secondaires et tertiaires) ne réagissent pas avec le 2 -FAL ou se dégradent en d'autres formes d'amides [36]. Ces amides peuvent éventuellement continuer à fonctionner comme des bases faibles qui neutralisent les acides et ralentissent le vieillissement cellulose. Le dicyandiamide, qui est un composé polaire [106], réagit et se décompose en amides primaires et il n'y a pas de décomposition thermique pendant le fonctionnement normal du transformateur, car la dégradation thermique commence à 248 °C [107]. Le dicyandiamide se dégrade en ammoniac et en dioxyde de carbone par hydrolyse et par réactions de Maillard [2]. L'ammoniac résultant suit des réactions similaires à celles mentionnées précédemment.

## **2.18 Modèles cinétiques pour la dépolymérisation du papier cellulosique**

Plusieurs tentatives de modélisation de la dégradation de la cellulose ont été faites en utilisant des équations pour lier les mécanismes d'hydrolyse acide, d'oxydation et de pyrolyse avec la dépolymérisation de la cellulose.

Ces modèles montrent une corrélation directe entre les scissions des chaînes de cellulose et la perte de degré de polymérisation du papier en presumant que les trois mécanismes du vieillissement ont la même énergie d'activation. D'autres études supposent aussi que la cinétique de dépolymérisation de la cellulose se modifie lorsque la température de vieillissement est supérieure à 140 °C ou 200 °C [9, 11, 108]. Cependant, il a été démontré que si nous poursuivons

le vieillissement jusqu'à atteindre le LODP, un Arrhenius linéaire est obtenu entre 60-210 °C [35, 105, 109] ; laissant supposer que les mêmes mécanismes sont responsables de la dégradation de la cellulose dans cette plage de températures.

### **La cinétique de la dépolymérisation de la cellulose**

La cinétique de la dépolymérisation de la cellulose a été étudiée pour modéliser le vieillissement du papier. Dans les travaux de Kuhn et Ekenstam sur la dégradation de polymères dans les années 30 [58]. Ekenstam et ses collaborateurs ont montré que la distribution de poids moléculaire des polymères est mono dispersée et chaque lien de la chaîne est identique et de la scission aléatoire des liens entre les monomères des polymères de type linéaire [58, 109]. Ils ont développé l'équation Ekerstam (équation 2.1). Où  $DP_{v(0)}$  et  $DP_{v(t)}$  sont : le degré de polymérisation initiale et à temps  $t$  respectivement,  $t$  est le temps de vieillissement et  $k$  est la constante de vitesse du premier ordre.

$$\frac{1}{DP_{v(t)}} - \frac{1}{DP_{v(0)}} = kt \quad (2.1)$$

Emsley et Stevens ont utilisé l'équation d'Ekenstam (équation de premier ordre) avec des données de laboratoire pour le papier Kraft sous une variété de conditions avec un relatif succès [11, 58]. Cependant, cette équation ne décrit pas correctement la dépolymérisation de la cellulose lorsque les valeurs de  $DP_v$  sont faibles et donc la valeur de la vitesse de dépolymérisation n'est pas constante. Emsley et ses collaborateurs [110] ont développé l'« équation d'Emsley » (équation 2.2) de deuxième ordre comme modèle cinétique de la dépolymérisation. Où  $k_a$  et  $k_2$  sont les constantes cinétiques de vitesse de réaction du premier ordre et où :  $k_a$  est la constante initiale et  $k_2$  est le taux de change du  $k_a$ . De cette manière, la vitesse de dépolymérisation varie en fonction du temps [58].

$$\frac{1}{DP} - \frac{1}{DP_0} = \frac{k_a}{k_2} [1 - e^{-k_2 t}] \quad (2.2)$$

Cependant, même le meilleur ajustement entre les données de dépolymérisation avec ce modèle cinétique du second ordre, ce modèle ne répond pas aux contraintes pour être considéré comme un modèle cohérent et adéquat. Ces contraintes comprennent : la signification physique du modèle, une analyse dimensionnelle de l'équation (cohérence interne) et les conditions limites (par exemple pour  $t = 0$  et  $t = \infty$ ) [105].

Sur la base de ces contraintes, l'équation d'Emsley [11] (équation 2.3) a été mise à jour sous la forme suivante :

$$\frac{DP_{v(0)}}{DP_{v(t)}} - 1 = \left( \frac{DP_{v(0)}}{LODP-1} \right) \left( \frac{k_a}{k_2} \right) (1 - e^{-k_2 t}) \quad (2.3)$$

Où LODP est le « levelling off degree of polymerization » concept développé par Calvini [111, 112].

Le LODP exprime la valeur de  $DP_v$  où le taux de dépolymérisation de la cellulose devient très bas, car les mécanismes de dégradation se produisent dans les régions cristallines de la cellulose [58]. Dans le cas du papier Kraft imprégné dans l'huile minérale, la valeur LODP est d'environ  $DP_v=150$ .

Un autre modèle proposé par Calvini [111] (équation 2.4) inclut des constantes cinétiques de vitesse de réaction de la scission de liaisons 1,4 - $\beta$ -glycosidiques dans la région amorphe, la région cristalline et les régions qui contiennent des liaisons déjà affaiblies.

$$\frac{DP_{v(0)}}{DP_{v(t)}} - 1 = n_w^0(1 - e^{-k_w t}) + n_a^0(1 - e^{-k_a t}) + n_c^0(1 - e^{-k_c t}) \quad (2.4)$$

Où  $n_w^0$ ,  $n_a^0$  et  $n_c^0$  sont les quantités initiales des liaisons faibles, la quantité initiale des liaisons intactes dans les régions amorphes et cristallines respectivement.  $k_w$ ,  $k_a$ ,  $k_c$  sont les constantes cinétiques de vitesse de la réaction dans les liaisons affaiblies et dans les régions amorphes et cristallines respectivement.



Le modèle de Calvini a été modifié par Jalbert et ses collaborateurs [105] (équation 2.5) en partant du principe que la contribution des liaisons faibles est négligeable (ils l'ont prouvé) et que l'ouverture des liaisons glycosidiques dans la région cristalline ne se produit qu'au début.

$$\frac{DP_{v(0)}}{DP_{v(t)}} - 1 = \left( \frac{DP_{v(0)}}{LODP-1} \right) (1 - e^{-k_a t}) + n_c^0 k_c t \quad (2.5)$$

La dépolymérisation de la cellulose a été modélisée en utilisant l'équation 2.5 par Jalbert *et coll.* [105]. Une bonne régression a été obtenue en l'utilisant avec des données expérimentales de vieillissements accélérés à des températures allant jusqu'à 210 °C [105]. Basé sur la corrélation linéaire entre la dépolymérisation et la production de méthanol, le modèle a également été appliqué à la génération de méthanol avec de bons résultats de régression. L'équation d'Arrhenius a été utilisée pour calculer l'énergie d'activation de la réaction de dépolymérisation et de la production de méthanol.

## 2.19 Effet de la température sur la résistance à la traction du papier

Il a été rapporté dans la littérature, que la température a une influence sur l'indice de traction au cours du vieillissement du papier Kraft imprégné dans l'huile NYTRO 10X (Figure 2-9) [36]. À une température relativement basse (70 °C), l'indice de traction varie très légèrement (10 %) au cours de la période de vieillissement (8700 heures). Par contre, à une température de 130 °C, 80 % de la résistance à la traction initiale est perdue en moins de 2500 heures. Une tendance similaire a été observée pour les courbes de dépolymérisation du papier Insuldur dans l'huile NYTRO 10X [36]. Du côté macroscopique, la haute température semble agrandir les microfissures du papier au cours du vieillissement [50].

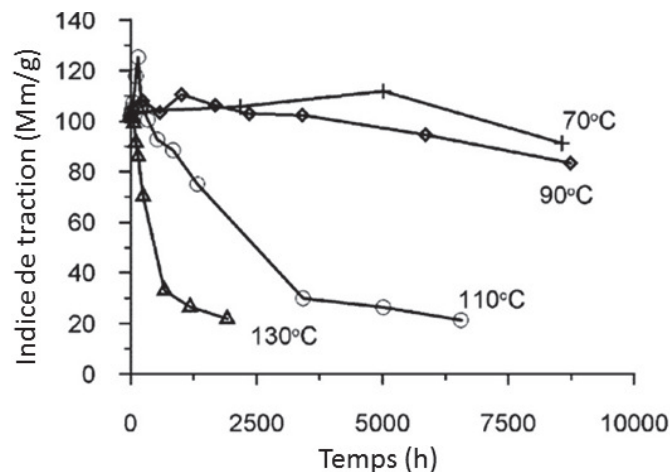


Figure 2-9 Indice de traction (Kraft avec 3 % en poids d'humidité ajoutée) au cours du vieillissement, tiré de [36].

## 2.20 Effet de la teneur en eau sur la résistance à la traction du papier

Dans les chaînes de cellulose, les sites des groupes hydroxylés sont caractérisés pour être très réactifs. Les molécules d'eau migrent vers ces sites en provoquant la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules de cellulose, ce qui diminue la résistance mécanique du papier. On peut dire qu'il existe une relation inverse entre la teneur en eau et la résistance à la traction de papier [60, 99].

## 2.21 Modèles analytiques pour décrire la résistance à la traction du papier

Le papier est un matériau complexe, différents modèles analytiques de la résistance à la traction ont été développés par modélisation de la structure de ce dernier. Le premier modèle théorique pour calculer l'élasticité et la résistance du papier a été développé par H.L.Cox en 1952 [113].

Les modèles analytiques assument que le papier est un matériau (réseau de fibres) parfaitement uniforme et homogène sans variations de grammage ou d'autres imperfections. Ils sont basés sur deux scénarios possibles. La résistance mécanique du papier est basée sur la résistance individuelle des fibres (modèles de Cox en 1952, Kallmes-Bernier-Perez en 1965, Page

en 1969, et Allan-Neogi en 1974) où le papier est considéré comme un matériau composite renforcé par des fibres (modèles de Kane en 1959, et Shallhorn-Karnis en 1979 [114].

Parmi ces modèles, le modèle de Page ou « L'équation de Page » est l'un des plus connus et est utilisé pour estimer la résistance à la traction du papier à partir des propriétés de la fibre et des liaisons entre les fibres. Il est basé sur le modèle de décalage de cisaillement « shear lag » développé par H. L. Cox. Le modèle de décalage du cisaillement prédit que les contraintes sont transférées d'une fibre aux fibres adjacentes via le cisaillement des liaisons dans un réseau de fibres [114].

Page a supposé que les fibres impliquées sont celles situées dans une ligne de fracture. Les fibres présentent deux comportements possibles. Les fibres supportent la charge jusqu'à la rupture ou les fibres sont extraites de la matrice de fibres sans porter aucune charge. L'équation de Page (équation 2.6) a été développée à partir de ce modèle [28] :

$$\frac{1}{T} = \frac{8}{9} \left[ \frac{1}{Z} + \frac{\frac{1}{Z}\varphi}{\beta} \right] \quad (2.6)$$

Où  $\varphi$  et  $\beta$  sont respectivement les forces pour casser une fibre et pour tirer une fibre à partir du réseau de fibres.  $T$  est la force de traction à la rupture du papier exprimée par unité de longueur et  $Z$  est la résistance à la traction zéro span, exprimée par unité de longueur.

L'équation initiale de Page a été modifiée pour introduire des expressions qui décrivent la résistance moyenne de la fibre et la force d'arrachement de la fibre. La force d'arrachement de la fibre est en relation avec la force de liaison entre les fibres et la RBA (surface relative associée entre fibres). L'équation de Page modifiée (équation 2.7) pour estimer la résistance à la traction est la suivante :

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} \left[ \frac{12A\rho g}{bPL(RBA)} \right] \quad (2.7)$$

Où  $T$  est la force de traction à la rupture du papier exprimée par unité de longueur,  $Z$  est la résistance à la traction zéro span, exprimée par unité de longueur,  $A$  est la section transversale de la fibre,  $\rho$  est la densité de la fibre,  $g$  est l'accélération due à la gravité,  $b$  la résistance de la liaison fibre-fibre par unité de surface,  $P$  le périmètre de la section transversale de la fibre et  $L$  la longueur de la fibre.

Même avec la diversité des modèles théoriques existants, il n'a pas encore été possible d'établir un modèle pratique pour estimer les propriétés mécaniques du papier. Principalement parce que les modèles supposent des conditions simplifiées sans anomalies d'un matériau complexe tel que le papier, et le deuxième problème est que la plupart des paramètres utilisés par les modèles sont très difficiles à mesurer. Par exemple, la résistance de liaison entre fibres, les dimensions des fibres, le RBA, etc. [114]. Présentement, des simulations par ordinateur sont utilisées pour calculer la résistance mécanique du papier en ajoutant plus de paramètres pertinents à des modèles analytiques [114].

## **2.22 Corrélation entre l'indice de traction et le $DP_v$**

Une corrélation entre la résistance à la traction (indice de traction) du papier Kraft et la valeur moyenne de  $DP_v$  a été observée dans la littérature [36, 115]. La Figure 2-10 montre dans la première partie de la corrélation que les propriétés mécaniques sont presque constantes tandis que le papier est dépolymérisé entre 1000 et 700-500. Dans la deuxième partie de la corrélation, après que le  $DP_v$  ait atteint une valeur entre 700 et 500, la résistance mécanique et le  $DP_v$  diminuent en montrant une relation presque linéaire [36, 115].

À la fin de la courbe, il y a une agglomération de points. Lorsque les valeurs de  $DP_v$  sont comprises entre 200 et 150, le papier ne dispose que d'approximativement 20 % de son indice de traction initiale. Lundgaard a affirmé que c'est le point où le papier a atteint sa fin de vie. [36]. Le papier devient très fragile, et il ne peut résister à des contraintes mécaniques supplémentaires, même lorsque sa rigidité diélectrique n'est pas dégradée. La force entre les fibres de cellulose est très faible pour servir comme matériau d'isolation [36] et le transformateur lui-même est une cible facile pour les courts-circuits qui peuvent entraîner une perte totale de l'équipement.

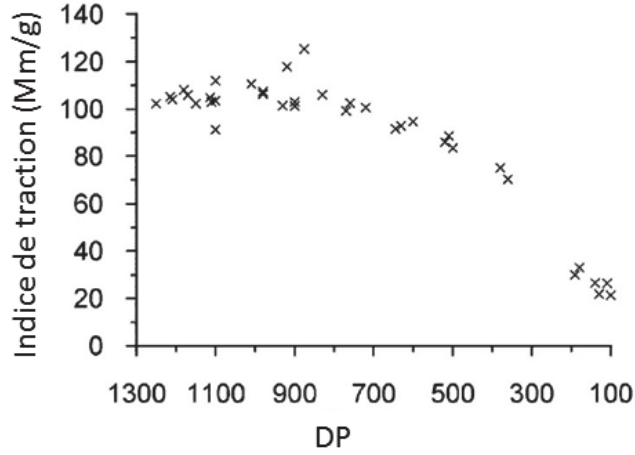


Figure 2-10 Corrélation entre l'indice de traction et le DPv (papier Kraft) tiré de [36].

Sur la base de la corrélation entre l'indice de traction et le DPv, différents modèles [61, 110] ont été développés pour prédire la résistance à la traction du papier en utilisant la valeur du degré de polymérisation. Par exemple, Emsley et ses collaborateurs [31] ont développé l'expression suivante (équation 2.8) pour calculer la résistance à la traction. Où TS est la résistance à la traction du papier et  $DP_{v(0)}$  et  $DP_{v(t)}$  sont respectivement le degré de polymérisation initiale et à un certain temps.

$$TS \approx \frac{1}{DP_{v(0)}} - \frac{1}{DP_{v(t)}} \quad (2.8)$$

Aussi Homagk et ses collaborateurs (Homagk, Mossner *et al.* 2008) ont montré une équation (équation 2.9) pour lier les deux paramètres. Où  $\sigma_o$  et  $\sigma$  sont respectivement la résistance à la traction initiale et à un certain temps, et  $DP_{v(0)}$  et  $DP_{v(t)}$  sont respectivement le degré de polymérisation initial et à un certain temps.

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} = 0,1 + \frac{5}{3} \left( \frac{DP_{v(t)}}{DP_{v(0)}} \right) \quad (2.9)$$

## 2.23 Vieillissement des huiles isolantes

Le processus de vieillissement des huiles dans le transformateur produit des changements de leurs compositions et de leurs propriétés physico-chimiques et diélectriques.

L'oxydation et l'hydrolyse sont deux des mécanismes principaux qui affectent le vieillissement des huiles. L'oxygène moléculaire est sous forme dissoute dans les huiles. D'autre part, l'humidité s'équilibre entre le papier et l'huile (de l'ordre 0,5 % à 1 % en masse). À ces facteurs, il faut ajouter que les conditions de fonctionnement du transformateur, la température et le champ électrique agissent comme des catalyseurs du processus de vieillissement des huiles. L'augmentation de température au-dessus de certains niveaux dans le transformateur peut accélérer les mécanismes de dégradation des huiles.

Enfin, le fluide isolant est en contact avec les matériaux composant le transformateur tels que : l'acier de la cuve, de cuivre des enroulements et de la cellulose des papiers isolants, de même qu'avec du fer et l'aluminium agissent aussi comme catalyseurs du processus du vieillissement et leur action ne doit pas être négligée.

### **Oxydation**

Dans le phénomène d'oxydation, de nombreux facteurs (l'oxygène moléculaire dissoute, la température et la haute tension) sont impliqués avec des catalyseurs comme le contact de l'acier, du cuivre et de la cellulose pour réagir avec les molécules d'huile par des réactions chimiques lentes et complexes [116]. C'est pour cette raison que le mécanisme d'oxydation est prédominant dans la dégradation des huiles de transformateurs.

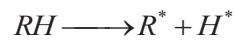
L'oxydation crée des produits de dégradation qui sont accompagnés de changements de couleur et d'odeur des huiles. Certains de ses produits initient la formation de composés liés aux acides légers qui produisent des sédiments ou de la boue. En même temps, les composés de dégradation augmentent la viscosité de l'huile.

La réaction d'oxydation montre trois étapes distinctes : l'initiation, la propagation et la terminaison [117-119]. Lors de l'étape d'initiation, l'oxydation se déroule à travers un mécanisme de réaction en chaîne qui commence par l'apparition de radicaux libres. Pendant la propagation, les radicaux libres réagissent avec l'oxygène moléculaire pour former des produits intermédiaires. Ces composés intermédiaires sont utilisés comme réactifs et catalyseurs pour former de nouveaux

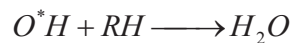
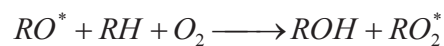
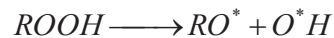
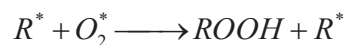
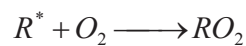
composés et continuer la dégradation de l'huile. Pour cette raison, le mécanisme d'oxydation est défini comme une réaction auto catalytique.

Le schéma suivant illustre les réactions de base, produites pendant l'oxydation des huiles [120].

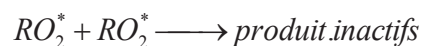
#### Initiation



#### Propagation



#### Terminaison



Où, RH est un hydrocarbure, ROOH est un hydroperoxyde et  $RO_2^*$  est un radical peroxyde.

Les principaux produits d'oxydation sont : des esters, des molécules d'eau, des acides carboxyliques (qui produisent la corrosion des parties métalliques du transformateur), des alcools, des peroxydes, des aldéhydes et des cétones. L'oxydation de l'huile produit l'augmentation du facteur de dissipation, de la teneur en acidité et de la teneur en eau et par conséquent, la diminution de la rigidité diélectrique.

## 2.24 Traceurs chimiques pour le vieillissement de la cellulose

Au cours du vieillissement normal, de l'isolant solide, le papier, se trouve sous différents types de contraintes : mécanique, électrique, et thermique. Des techniques ont été développées

pour surveiller indirectement le vieillissement et l'état du papier. Elles sont donc essentielles pour l'industrie électrique. Une de ces méthodes est la détermination des produits, solubles dans le fluide, du vieillissement de la cellulose, appelée aussi traceurs chimiques.

Le vieillissement du papier, principalement en raison du mécanisme de l'hydrolyse acide, produit plusieurs sous-produits de décomposition tels que : l'eau, des alcools, des oxydes de carbone, des composés furanniques et autres.

Certains de ces composés de dégradation sont dissous dans l'huile, et certains d'entre eux, peuvent être utilisés en tant que traceurs chimiques ou comme méthode indirecte pour surveiller l'état du papier TUK et papier Kraft.

Le rôle des traceurs chimiques est de concorder l'état du papier dans le transformateur avec le degré de polymérisation de la cellulose dans le papier. Les résultats peuvent être utilisés comme un support à la décision pour l'exploitation de transformateurs.

Parmi les produits de décomposition et traceurs chimiques de la cellulose, nous avons :

#### **2.24.1 Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) et lévoglucosane ( $C_6H_{10}O_5$ )**

Pendant le vieillissement du complexe papier/huile, la cellulose se dégrade et produit des molécules de glucose qui elles, sont dégradées simultanément pour former des molécules de lévoglucosane. Ces deux types de molécules qui pourraient être utilisées en tant que traceurs chimiques sont rejetées puisqu'elles sont peu solubles dans l'huile minérale et qu'elles adhèrent au papier [101]. D'autres composés présents dans la dégradation de la cellulose sont : l'éther monométhylque d'hydroquinone, le benzaldéhyde et la cellobiose. Cependant, seulement la cellobiose a été mentionnée comme traceur potentiel du vieillissement des papiers Kraft et de papiers TUK [38].

#### **2.24.2 Oxydes de carbone ( $CO$ , $CO_2$ )**

Les oxydes de carbone,  $CO$  et  $CO_2$ , ont été proposés comme traceurs du vieillissement de la cellulose [121].



L'analyse des gaz dissous (DGA) est utilisée pour mesurer la concentration des oxydes de carbone générés par la dégradation de la cellulose, sans mise hors tension des transformateurs de puissance. Certes, ces derniers ont montré une corrélation linéaire avec la dépolymérisation du papier Kraft et TUK [6]. Cependant, la génération d'oxydes de carbone n'est pas spécifique à la dégradation de la cellulose puisque l'oxydation de l'huile à long terme en produit également [122]. En outre, il a été montré qu'il n'y a pas de relation entre la production des oxydes de carbone et la résistance mécanique résiduelle de papier [123]. Donc, les oxydes de carbone ont une application limitée en raison du manque de spécificité et de précision envers la dégradation de la cellulose.

### **2.24.3 Composés furanniques**

Les composés furanniques sont utilisés comme traceurs de dégradation du papier en raison de leur solubilité dans l'huile et parce qu'ils ne sont pas produits par la dégradation de l'huile [27].

La molécule de glucose se dégrade par l'attaque des acides avec l'eau [101, 124] en différents types de dérivés de furanne comme : 2-furaldéhyde (furfural ou 2-FAL) ( $C_5H_4O_2$ ), 5-hydroxyméthyl 2-furfural (5-HMF) ( $C_6H_6O_3$ ), 5-méthyl 2-furfural (MF) ( $C_6H_6O_2$ ), alcool furfurylique (2-FOL) ( $C_5H_6O_2$ ), 2-acétyl-furane (ACF) ( $C_6H_6O_2$ ), l'acide furanne -2-carboxylique ( $C_5H_4O_3$ ) et l'acide furanne -3-carboxylique. Certains d'entre eux peuvent être utilisés comme traceurs chimiques de par leur polarité et leur solubilité dans l'huile. Comme la polarité des composés furanniques est élevée, ils sont moins solubles dans l'huile minérale. Certains de ces composés sont totalement insolubles dans l'huile comme l'acide furanne -3-carboxylique. Une autre source potentielle de composés furanniques est la dégradation de l'hémicellulose. Pour cette raison, le papier à base de coton (100 % cellulose) produit moins de composés furanniques à cause de l'absence d'hémicellulose [12].

Schoff et Stannett ont proposé en 1986, la formation de 2-furaldéhyde (Figure 2-11) comme produit de dégradation et traceur chimique de la cellulose [40, 125]. La génération de 2-FAL est influencée par plusieurs facteurs comme : l'humidité, la température, le type d'huile, le type de papier [10] et aussi, par le phénomène de partition. Sa concentration dans l'huile est supérieure

à d'autres composés furanniques, ce qui le rend approprié pour être un traceur du vieillissement de la cellulose. Le 2-FAL est chimiquement stable dans l'huile jusqu'à 140 °C. Cependant, il peut se décomposer en présence de catalyseurs ou à de hautes températures [108]. L'énergie d'activation nécessaire pour la formation du 2-FAL dans le papier Kraft est d'environ 113-118 kJ/mole [12]. Le 2-FAL est actuellement l'outil le plus utilisé par la majorité de l'industrie électrique à travers le monde pour suivre la dégradation du papier dans les transformateurs.

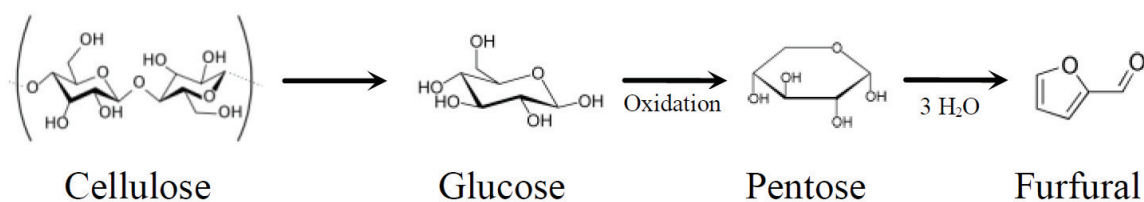


Figure 2-11 Génération de 2- furaldehyde, tiré de [59].

La concentration du 2-FAL est faible au cours des premières étapes du vieillissement normal du papier Kraft. La concentration de 2-FAL dans l'huile montre une augmentation notable seulement avec un vieillissement avancé du papier, soit à environ  $DP_v = 400$ , qui correspond avec le début de la fin de durée de vie du papier [126]. À la fin de la durée de vie du papier, la concentration augmente de façon exponentielle. Puis, la concentration de 2-FAL diminue à l'approche des valeurs de  $DP_v = 200$ , probablement due à un phénomène d'évaporation[11]. Une concentration élevée de 2-FAL indique un niveau élevé de dégradation du papier donc, le 2-FAL peut être utilisé comme outil pour indiquer des échauffements thermiques dans le transformateur. Aussi le 2-FAL est sensible au vieillissement avancé et normal des vieux transformateurs, mais il ne permet certes pas de voir le début du vieillissement.

Le 2-furaldéhyde s'est révélé non sensible pour le suivi de la dépolymérisation de la cellulose des papiers TUK (souvent utilisé dans de nouveaux transformateurs). La concentration de 2-FAL dissous est très faible [6, 40, 41, 127]. Le 2-FAL a possiblement été partiellement consommé par une réaction avec le dicyandiamide lors de la production du  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  [40, 121]. Aussi, les valeurs du 2-FAL dissout dans les esters naturels ne forment pas une corrélation

significative avec les valeurs correspondantes du degré de polymérisation [128, 129]. Cependant, certaines corrélations entre la concentration de 2-FAL et la dépolymérisation de cellulose dans le papier TUK (Figure 2-12) ont été développées [130].

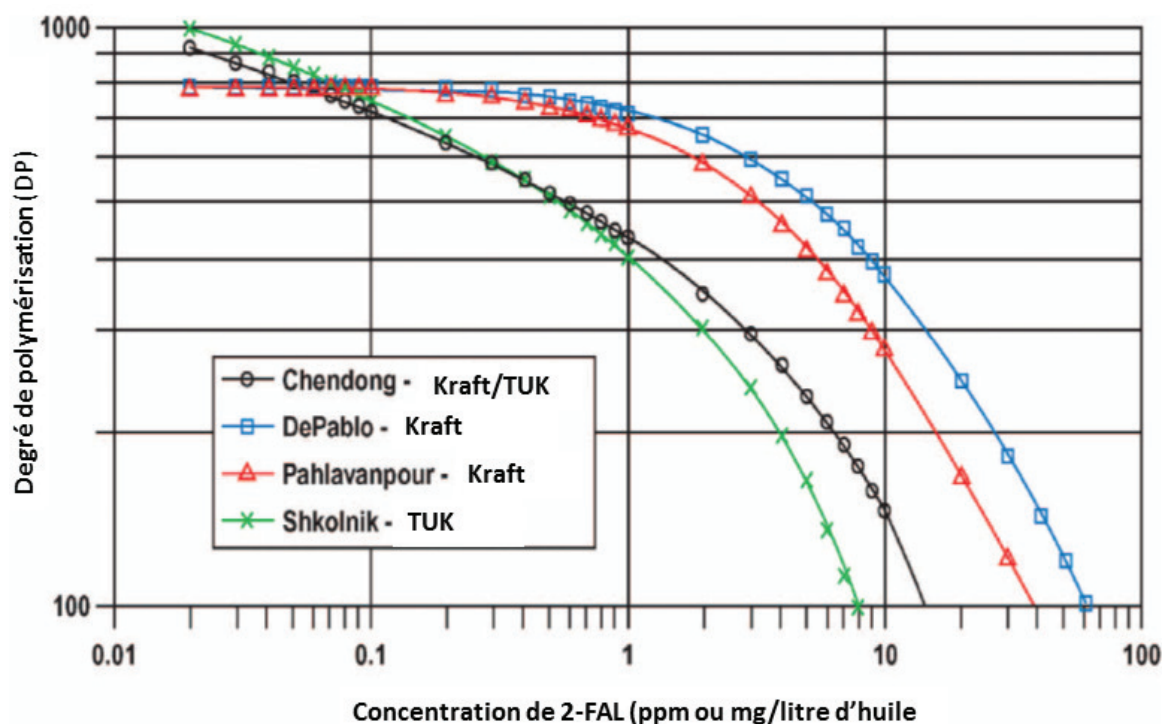


Figure 2-12 Corrélation entre 2-FAL et le degré de polymérisation, tiré de [130].

La corrélation entre 2-FAL et la perte de la résistance à la traction du papier n'est pas bien définie ou établie. Dans certains cas, la concentration de 2-FAL montre un comportement erratique avec la perte de propriétés mécaniques [27].

Il est possible que le taux de variation de la concentration du 2-FAL soit plus représentatif que la valeur absolue pour suivre l'état de dégradation et de vieillissement du papier ou pour identifier un problème dans le papier [131]. C'est parce que la génération de 2-FAL n'est pas directement liée aux scissions des chaînes de cellulose.

Le 5-hydroxyméthyl -2-furfural (5-HMF) ( $C_6H_6O_3$ ) est un autre composé furanniques qui se trouve dissous dans l'huile. Lorsque le  $DP_v$  atteint une valeur autour de 450, la concentration de 5-HMF commence à augmenter. Ce comportement a été observé par Pahlavanpour qui a

expliqué que les composés furanniques sont concentrés différemment dans l'huile que dans le papier (taux de partition différent). Dans le papier, ils sont en moyenne 150 fois plus concentrés que dans l'huile [108] et ils sont surtout difficiles à détecter. Cependant, le 5-HMF est chimiquement instable. L'instabilité chimique des quelques composés furanniques (2-furfuryl alcohol, 2-FOL) fait d'eux moins fiables comme indicateurs de l'état du papier [32].

#### **2.24.4 Méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )**

En raison du manque de spécificité des oxydes de carbone et du manque de sensibilité du 2-FAL pour déterminer l'état du papier dans le cas des papiers thermostables, d'autres molécules dérivées de la dégradation du papier sont activement étudiées afin d'estimer le degré de polymérisation du papier et aussi pour estimer la durée de vie restante des transformateurs [127, 132, 133].

L'utilisation du méthanol comme traceur chimique a été démontrée d'une manière convenable et fiable pour suivre les différentes étapes du vieillissement normal des papiers Kraft traditionnel et TUK [126]. La génération de méthanol est proportionnelle à la rupture des liens 1,4- $\beta$ -glycosidique dans la chaîne de cellulose. Donc, l'augmentation du nombre de scissions dans les chaînes de cellulose signifie une plus grande génération de méthanol [126]. Basé sur la concentration de méthanol, l'état du papier peut être suivi à chaque étape, de l'état initial du vieillissement, jusqu'à la fin.

De plus, dans la première partie du vieillissement des papiers Kraft et des papiers thermiquement améliorés, il existe une corrélation quasi linéaire entre la dépolymérisation de la cellulose et la concentration de méthanol [126, 134]. Néanmoins, à un certain moment du vieillissement, les régions amorphes sont pratiquement toutes dégradées ce qui provoque un changement de pente beaucoup plus faible correspondant à la dégradation dans les quelques régions amorphes restantes.

Concernant l'éthanol, son origine n'a pas été encore établie avec certitude. Une source possible de la production d'éthanol pourrait provenir de la rupture de la chaîne de cellulose. En

effet, l'éthanol peut être produit à partir des extrémités des chaînes de celluloses fracturées. Pour cette raison, la production d'éthanol présente une croissance exponentielle analogue à celle du 2-FAL. En conséquence, il est supposé que l'éthanol aurait plus de sources de génération que dans le cas du méthanol. Une deuxième origine possible de l'éthanol viendrait de la décomposition du lévoglucosane, qui est le principal sous-produit de la dégradation du papier par pyrolyse. Dans des études précédentes de vieillissement de papier imprégné d'huile, l'éthanol a été généré à partir du lévoglucosane, et à des températures aussi basses que 60 °C [135]. La présence d'éthanol pourrait être liée à un défaut thermique ou un point chaud au sein de l'isolation solide [136].

#### **2.24.5 Phénomène de partition**

Les traceurs chimiques devront suivre les différentes étapes du vieillissement de la cellulose. Cependant, la seule mesure de la concentration des traceurs chimiques ne nous garantit pas la connaissance de l'état réel de l'isolation solide.

La génération de traceurs chimiques et leur emplacement subséquent, soit dans le fluide d'isolation, soit dans la cellulose, sont affectés par le phénomène de partition.

Le phénomène de partition est l'effet qui explique pourquoi les traceurs chimiques migrent de l'huile vers la cellulose et vice versa.

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur le phénomène de partition, entre autres : la température de l'huile qui dépend de la charge du transformateur, l'humidité, la concentration d'oxygène, l'acidité, le type de papier et le type de fluide isolant [10, 137, 138]. Ceux-ci et d'autres facteurs affectent la façon dont les traceurs chimiques sont équilibrés entre le fluide et l'isolant solide. Par exemple, il a été noté que les concentrations de 2-FAL et de méthanol dans l'huile suivent l'équilibre de l'humidité à l'intérieur des transformateurs [10, 137].

Pour corriger l'effet de la partition, il est nécessaire de normaliser la concentration des traceurs chimiques pris dans différentes conditions. La méthode de normalisation devrait comprendre les facteurs mentionnés précédemment. Les concentrations normalisées peuvent être

comparées entre elles, et enfin, elles pourront plus facilement être liées à un état de vieillissement spécifique de l'isolant solide [137, 138].

## **2.25 Conclusions**

Ce chapitre présente les principales parties, systèmes et fonctions d'un transformateur de puissance. Parmi les différents systèmes, le système d'isolation, le complexe papier/fluide, doit être maintenu en bon état pour une fonction optimale des transformateurs. L'accès facile au fluide isolant facilite le contrôle de l'état et du degré du vieillissement de celui-ci. Cependant, l'accès au papier dans les enroulements est compliqué. Pour cette raison, la surveillance du vieillissement du papier par des méthodes indirectes est fondamentale.

Le vieillissement du papier est complexe et pas très bien compris. Cependant, certains mécanismes de vieillissement ont été identifiés et l'hydrolyse acide a été indiquée comme principal mécanisme de vieillissement de la cellulose.

Les traceurs chimiques du vieillissement de la cellulose comme le 2-FAL et le méthanol, comme produits de dégradation du papier, suivent les différentes étapes du vieillissement du papier. Ces traceurs aident à surveiller l'état du papier à l'intérieur des transformateurs de puissance.

## **3 MATÉRIAUX ET MÉTHODES DE MESURES**

### **3.1 Introduction**

Dans cette section, nous présentons les matériaux, instruments, méthodes expérimentales, techniques de préparation des échantillons, les cellules de vieillissement et les techniques d'analyse utilisées au cours des différentes étapes de la recherche.

Des études mettant en jeu des techniques mécaniques et physico-chimiques permettront de corréler les propriétés mécaniques à différents traceurs chimiques, issus de la dégradation du papier se retrouvant dans l'huile isolante. L'évolution des propriétés des matériaux isolants au cours d'un vieillissement accéléré sera quantifiée grâce à l'histoire paramétrique des échantillons. Le procédé implique de vieillir les isolants dans des fours à températures contrôlées. Différents types de papiers isolants et des fluides isolants seront considérés. Cette approche s'avère nécessaire en raison de l'amélioration constante des matériaux qui sont utilisés dans l'industrie de fabrication des transformateurs ainsi que l'introduction de nouveaux types de matériaux favorables à l'environnement.

Quelques inconvénients avec les premières versions de cellules de vieillissement, dont des fuites des composés volatils ont produit des erreurs dans les résultats obtenus en utilisant ces cellules. Pour surmonter ces problèmes, différentes approches ont été testées pour trouver la configuration convenable qui sera utilisée dans le reste de la partie expérimentale.

### **3.2 Fluides isolants**

Les fluides isolants suivants ont été utilisés pour imprégner les échantillons de papier pendant les essais de vieillissement accéléré.

#### **3.2.1 Huile minérale à base naphthénique, Nynas Nitro Lynx**

L'huile minérale Nynas Nitro Lynx est de type II (ASTM D3487). Le type II est désigné pour être utilisé pour des appareils où une plus grande résistance à l'oxydation est nécessaire.

L'huile Nytro Lynx est produite par la société Nynas, elle contient de l'inhibiteur d'oxydation DBPC « 2,6-di-tert- butyl-para-crésol » à un niveau d'environ 0,3 % (p/p) avec une acidité initiale de 0,003 mg KOH/g. Cette huile minérale a été testée lors des premiers essais pour la cellule de vieillissement. La performance de l'huile Nynas Lynx respecte les spécifications techniques citées dans des normes CSA (Norme nationale du Canada) comme fluide isolant. Cependant, lors du vieillissement accéléré de l'huile Nytro Lynx pure, on a observé des traces d'alcool en très faible concentration. Afin d'éliminer le besoin de soustraire systématiquement des échantillons blancs (témoins), un autre fluide isolant a été utilisé. Aussi, Nynas a cessé de commercialiser ce produit.

### **3.2.2 Fluide isolant isoparaffinique Luminol TR-I (Luminol)**

L'huile Luminol est un fluide produit par Petro-Canada, avec une acidité initiale de 0,001 mg de KOH/ g. Sa teneur en inhibiteur se situe autour de 0,2 % (p/p). En raison d'un processus de raffinage spécifique, semblable au processus des fluides synthétiques, l'huile Luminol a une stabilité à l'oxydation plus élevée. L'huile Luminol répond aux exigences pour la stabilité à l'oxydation des fluides de type IV comme l'exige la norme CSA C50-08. Cette stabilité améliorée produit moins d'acide que d'autres huiles minérales [138].

Certaines propriétés du fluide Luminol sont présentées dans le tableau 3-1.

### **3.2.3 Fluide isolant ester synthétique Midel 7131 (Midel)**

L'huile Midel 7131 est produite par M & I Materials Ltd. L'huile Midel est un ester d'acide gras du tétra pentaérythritol (alcool). Le fluide se compose d'une structure de glycérol, à laquelle se fixent quatre acides gras. L'estérification presque complète (réaction chimique entre un acide carboxylique et un alcool pour produire des esters) de son alcool de base produit un fluide ayant une viscosité élevée et une meilleure stabilité à l'hydrolyse [74]. La concentration et le type d'inhibiteur utilisés dans l'huile Midel sont inconnus. Dans l'essai de vieillissement RBOT (ASTM D2112) pour mesurer la stabilité à l'oxydation des huiles, l'huile est vieillie dans un récipient qui tourne sous pression avec de l'eau, un catalyseur à base de cuivre et de l'oxygène à 95 psi à 140 °C [139]. L'essai est terminé lorsque la pression dans le récipient a considérablement diminué et le temps est enregistré. L'huile Midel 7131 a montré une valeur de 421 minutes par rapport à la



valeur de 300 min d'une huile minérale non inhibée[139]. Les propriétés de l'ester Midel, selon les fabricants, sont présentées dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1 Propriétés des fluides diélectriques Midel 7131 et Luminol Tri et Nynas Nytro Lynx

	<i>Unités</i>	<i>Midel 7131</i>	<i>Luminol Tri</i>	<i>Nynas Nytro Lynx</i>
<b>Densité à 20 °C</b>	<i>g/mL</i>	0,97	0,83	0.885
<b>Viscosité cinématique à 40 °C</b>	<i>mm<sup>2</sup>/s</i>	29	8,42	7.5
<b>Acidité</b>	<i>mg KOH/g</i>	<0,03	<0,01	<0,01
<b>Point d'éclair</b>	<i>°C</i>	260	170	150
<b>Tension de claquage</b>	<i>kV</i>	75	93	>40
<b>Point d'écoulement</b>	<i>°C</i>	-56	-65	-63
<b>Teneur initiale en eau</b>	<i>ppm</i>	50	<20	<20
<b>Limite de saturation en eau à 20 °C</b>	<i>ppm</i>	2700	100	50

### 3.3 Papiers isolants

Les papiers suivants, à base de cellulose, utilisés comme isolation solide dans les transformateurs de puissance, ont été utilisés pour étudier le vieillissement de la cellulose. Dans tous les cas, les échantillons de papier ont été découpés, dans le sens de la machine, à 25,4 mm x 130 mm à l'aide d'une lame à couper double (marque TMI).

#### 3.3.1 Papier de type Kraft, Munksjö E.G. (Kraft)

Le papier de grade électrique type Kraft (Munksjö EG 5A2-1H1) fabriqué par la société Munksjö AB (Suède) ayant une épaisseur de 0,05 mm, a un degré de polymérisation initial d'environ 1222, mesurée au laboratoire, et une LODP d'environ 159. Ce papier isolant contient une faible teneur en azote (0,04 % p/p). Le grammage initial du papier Kraft est de 40 g/m<sup>2</sup> avec une teneur initiale en eau de 1,25 %. Le papier Kraft est essentiellement constitué de cellulose.

#### 3.3.2 Papier d'isolation amélioré thermiquement, Rotherm CE (TUK)

Le papier Rotherm est un papier amélioré thermiquement, basé sur une matrice de papier Kraft. En utilisant la méthode Insuldur, les composés azotés sont ajoutés à la surface du papier principalement. Les additifs ajoutés améliorent la résistance thermique du papier. Le papier Rotherm est fabriqué par la société Tullis Russell (États-Unis). Le grammage de ce papier est de 62 g/m<sup>2</sup> avec une épaisseur de 0,075 mm. La teneur en azote du papier est de 1,15 % avec une

teneur initiale en eau de 0,96 %. Un degré de polymérisation initial d'environ 1048 et une LODP d'environ 179 ont été établis au laboratoire.

### 3.3.3 Papier d'isolation micro-crêpé amélioré thermiquement Weidman (W-TUK)

Les papiers cellulosiques micro-crêpés et thermiquement améliorés utilisés dans cette étude ont été préparés par le même fabricant (WICOR Holdings AG, St Johnsbury, VT) et à partir du même lot, mais en ajoutant différentes teneurs en additifs azotés. La technique utilisée pour améliorer le papier contre la dégradation thermique est la méthode Insuldur. Les conditions initiales des échantillons de papier ont été déterminées au laboratoire: degré de polymérisation (DP<sub>v</sub>), teneur en azote, grammage, teneur en eau, indice de traction (Tidx), poids total de l'échantillon par cellule et degré de polymérisation LODP des échantillons. Les résultats sont résumés dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 Caractéristiques du papier cellulosique micro-crêpés Insuldur

<i>Teneur en azote</i>	<i>Grammage</i>	<i>DP<sub>v</sub></i>	<i>LODP</i>	<i>Tidx</i>	<i>Teneur en eau</i>	<i>Poids du papier</i>
<i>(p/p %)</i>	<i>(g/m<sup>2</sup>)</i>	<i>Initiale</i>		<i>Initiale</i>	<i>Initiale</i>	<i>(g)</i>
				<i>(J/g)</i>	<i>(%)</i>	
1,2	62	1165	152	187	1,0	2,66
2,6	63	1145	154	182	0,8	2,70
4,4	66	1107	150	177	0,7	2,83

### 3.4 Porte-échantillons

Des supports à échantillons en cuivre, faits maison, ont été utilisés pour éviter que les échantillons de papier se plient ou se déforment pendant le vieillissement accéléré. Ils ont été fabriqués en utilisant du fil de cuivre (fil de bobinage, de type HF, AWG 14) pour former des bobines et des tubes de cuivre (1/8 « OD, 0.095 » ID) pour créer les côtés du support. Les échantillons de papier (13 échantillons par support) ont été placés entre les enroulements pour éviter le contact entre les papiers et pour permettre la libre circulation du fluide isolant entre les échantillons. Un dispositif, fait maison aussi, a été utilisé pour étirer les spires de la bobine afin d'avoir un accès plus facile pour placer les échantillons de papier à l'intérieur du support. (Figure 3-1).

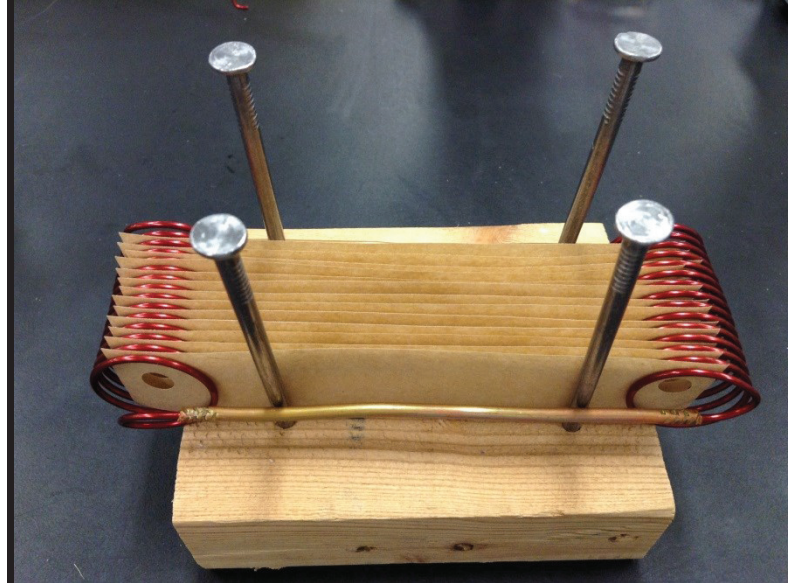


Figure 3-1 Supports à échantillons et l'outil pour placer les échantillons de papier entre les spires de la bobine.

### 3.5 Cellules de vieillissement

Les cellules de vieillissement sont utilisées pour simuler l'environnement d'un transformateur de puissance. À l'intérieur de chaque cellule sont placés les matériaux principaux contenus dans les transformateurs de puissance réels : un porte-échantillon fait en cuivre, du papier, et du fluide isolant. La cellule de vieillissement et son contenu sont scellés sous atmosphère ambiante.

Au cours de cette recherche, différents types de cellules de vieillissement ont été testées pour trouver la cellule la plus fiable permettant d'atteindre nos objectifs.

#### 3.5.1 Cellules de vieillissement type I, II et III

Ces cellules ont été testées dans des conditions différentes pour simuler : dans un cas, un transformateur fermé, et dans un autre cas, un transformateur de type respirant.

La cellule de vieillissement de type I était un contenant en verre fermé avec un couvercle métallique d'un volume de 1.9 litre de type pot Mason. Le ratio papier/huile était de 1/333 p/p. Les principaux inconvénients de cette cellule étaient le rapport de poids papier/fluide qui était très loin

d'un transformateur réel. De plus, le grand volume des cellules faisait que le nombre de cellules qu'il était possible de placer à l'intérieur du four à convection était réduit.

La cellule de vieillissement de type II (Figure 3-2) était pratiquement similaire à la cellule de type I. Des contenants en verre, mais d'un volume réduit à 1,5 litre (Bormioli Rocco-quattro stagioni) avec un couvercle métallique et un septum de téflon (PTFE Teflon, 0,039 » d'épaisseur) ont été utilisées. Également, pour diminuer la quantité de matériaux utilisés, un cylindre a été formé avec une feuille de téflon. Ce dernier a été inséré dans le pot de verre et le volume à l'extérieur du cylindre de téflon a été rempli de billes de verre. Le volume à l'intérieur du cylindre quant à lui, servait alors à recevoir le porte-échantillon avec les lamelles de papier. Même avec cette addition, le ratio papier/huile était de 1/250 p/p. Un système de respiration utilisé dans des études antérieures [100], composé d'un tube en Téflon (1/8 « OD, 0,03 » paroi, Swagelok), des tubes en acier inoxydable (1/8 « OD, 0,028 » paroi, Swagelok) et des vials en verre ambré avec couvercle métallique et des septums de silicone remplis de gel de silice a été attaché à la partie supérieure de la bouteille à l'aide d'un joint métallique (1/8 « OD, Swagelok) pour garantir l'étanchéité de la bouteille. Le système de respiration a été utilisé pour simuler les conditions de vieillissement semblables à celles des transformateurs avec système respirant.

En raison des résultats de la première série de vieillissement accéléré [140] et le problème de fuite des espèces volatiles par le système respirant, une nouvelle cellule de vieillissement a été mise au point.

La cellule de vieillissement de type III (Figure 3-2) était une bouteille de verre (0,25 litre, Tower Clear Glass Jar 8oz, États-Unis) fermée avec un bouchon métallique. Le revêtement d'origine à l'intérieur des bouchons en métal a été éliminé puisque ce type de revêtement ne supporte pas les températures supérieures à 100 °C. Le revêtement des bouchons en métal a été remplacé par un septum fait maison en téflon (PTFE Teflon, 0,039 » d'épaisseur). Cette cellule est une amélioration de la cellule précédente utilisée pour le vieillissement accéléré lorsque le volume de la bouteille était de 1,5 litre. Dans cette nouvelle version, le système respirant a été retiré. L'élimination des billes de verre et du cylindre de Téflon dans cette nouvelle version permet de

simplifier la procédure de préparation des échantillons. Le ratio papier/huile était de 1/100 papier/huile p/p. Ce taux est encore bas, mais plus près du ratio dans de transformateurs réels (entre 1/10 et 1/20 papier/huile p/p). Aussi, en raison de la diminution du volume de la nouvelle cellule, le nombre de cellules qui peuvent être testées en même temps augmente. Malheureusement, les problèmes de fuite de matières volatiles se sont poursuivis, en proportion plus importante lorsque la température de vieillissement a été augmentée.

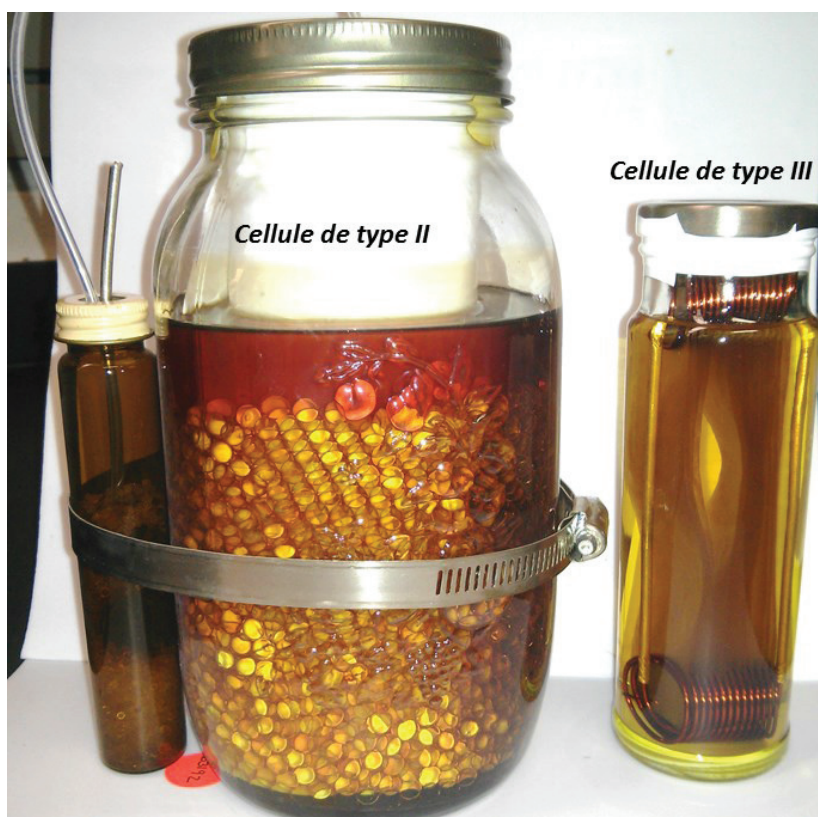


Figure 3-2 Cellule de vieillissement de type II et III.

### 3.5.2 Cellule de vieillissement de type IV

En raison de problèmes de fuite rencontrés avec les différentes cellules de verre, un changement de matériau des cellules de vieillissement s'est avéré nécessaire. Nous avons acheté des pièces en acier inoxydable pour former une nouvelle cellule de vieillissement. Des récipients en acier inoxydable ont servi de cellules de vieillissement pour simuler un transformateur de type hermétique. Les cellules de vieillissement ont été créées en utilisant des têtes de tubage à double

bride, utilisées pour des applications sous ultravide (acier inoxydable 304 L, diamètre de 47 mm et 163 mm de longueur, Kurt J. Lesker, États-Unis). Pour fermer la cellule de manière hermétique, deux brides en acier inoxydable, deux joints d'étanchéité en cuivre et un ensemble de boulon et écrous (fermés à la main, puis avec une clé dynamométrique) ont été utilisés. Cette configuration (Figure 3-3) assure l'herméticité à des températures élevées, et empêche la fuite des produits volatils. Le ratio papier/huile était compris entre 1/122 et 1/76 p/p selon le type de papier.

En raison des excellents résultats dans les essais préliminaires à haute température, il a été décidé de continuer à utiliser ce type de cellule pour le reste de la partie expérimentale.



Figure 3-3 Cellule de vieillissement de type IV.

### 3.6 Conditionnement des échantillons

Le papier et les fluides ont été conditionnés à l'équilibre à l'air sec et à une humidité relative de 0,9 % (RH) à l'intérieur d'une boîte à gants double (Vaccum Atmosphere Company, modèle VTB 15x24) à 20,8 °C avant d'être introduits dans les cellules de vieillissement. Les supports avec les bandes de papier ont été placés dans l'antichambre de la boîte à gants double, sous vide et à 40 °C pendant 48 heures. Cette première étape du procédé de séchage réduit l'humidité relative originale du papier de plus de 1 % d'humidité à moins de 0,5 % d'humidité relative. Les échantillons de papier ont ensuite été déplacés de l'antichambre vers la boîte à gant. Les



échantillons de papier ont été conditionnés jusqu'à ce qu'ils atteignent la valeur nominale de 0,9 % d'humidité relative pendant au moins une semaine. La teneur finale en eau absolue a été mesurée par titrage coulométrique de Karl Fischer avant le début des expériences de vieillissement selon la norme ASTM D3277.

L'étape supplémentaire de conditionnement des échantillons dans l'antichambre sous vide et à 40 °C nous a permis de réduire le temps de conditionnement des échantillons. Précédemment, le processus impliquait de conditionner le papier directement dans la boîte à gants double pendant plusieurs semaines ou mois pour atteindre 0,9 % d'humidité relative.

Les bouteilles en verre contenant de l'huile Luminol ou l'huile Midel, selon le cas, ont également été conditionnées sous agitation constante (par un agitateur magnétique) à la pression atmosphérique dans la boîte à gants pendant au moins 24 heures. Lorsque l'huile et le papier ont atteint l'équilibre requis, les cellules de vieillissement en acier inoxydable ont été introduites dans la boîte à gants. Le support avec les échantillons de papier et 270 ou 260 mL d'huile (en fonction de la température et en utilisant une dispensette) ont été ajoutés à chaque cellule. Un espace d'air a été laissé dans la cellule afin de compenser la dilatation thermique des fluides. Les cellules de vieillissement à l'air atmosphérique ont été fermées une première fois à l'intérieur de la boîte à gants pour éviter d'y introduire des sources externes d'humidité. Puis, une fois à l'extérieur de la boîte à gants, les cellules ont été scellées à l'aide d'une clé dynamométrique.

### **3.7 Conditions de vieillissement**

Les cellules de vieillissement en acier inoxydable ont été placées à l'intérieur d'un four à air forcé (Salvis Lab, type TC-100), figure 3-4. Afin d'obtenir des résultats dans un délai acceptable, les essais de vieillissement se sont déroulés à 150, 170 et 190 °C respectivement, considérant qu'un Arrhenius linéaire est observé entre 60-210°C [35, 105, 109]. Les cellules ont été retirées à des moments différents pour les analyses. Ils ont ensuite été refroidis et maintenus à 20 °C pendant 24 heures avant d'extraire les aliquotes d'huile et le papier pour analyse. Une fois ouvertes, les cellules n'étaient pas retournées au four.



Figure 3-4 Cellules de vieillissement placées à l'intérieur d'un four à air forcé.

### 3.8 Méthodes utilisées

#### 3.8.1 Analyse des traceurs chimiques d'alcool

La détermination de la concentration des alcools dans les fluides vieillis a été réalisée par un échantillonneur d'espace de tête couplé à un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur de spectrométrie de masse (ET-CG-SM). Cette méthodologie a été développée à l'IREQ avec les instruments de la compagnie « Agilent Technologies ». L'échantillonneur statique d'espace de tête modèle G1888, le chromatographe à phase gazeuse modèle 7890A et le détecteur de spectrométrie de masse modèle 5975. Les paramètres détaillés de la méthode ET-CG-SM ont fait l'objet d'une publication [132]. Cette méthode nécessite des aliquotes d'huile de 10 ml et offre une grande précision (> 94 %), les limites de détection sont autour de 5 ppb.

Les aliquotes pour l'analyse des alcools ont été prises immédiatement après l'ouverture des bouteilles pour éviter la perte de composés volatils. Les aliquotes d'huile ont été prises, en utilisant des seringues marquées en volume. Dans le cas des échantillons vieillis d'ester synthétique (Midel). Le procédé était plus long que pour l'huile Luminol en raison de la viscosité élevée de l'huile Midel.



Le composé 2-furfuraldéhyde (2-FAL) dans le fluide isolant a été analysé par chromatographie en phase liquide à haute performance (Agilent, HPLC série 1100) basée sur une méthode développée à l'IREQ [124] et la norme ASTM D5837. Cette méthode nécessite des aliquotes d'huile de 2 ml qui sont directement injectés dans le HPLC.

La molécule de furanne (furane) ( $C_4H_4O$ ) a été observée lors de l'examen des chromatogrammes résultants de la méthode des alcools dans des échantillons d'ester synthétique vieillis (Midel). Pour analyser sa présence dans les échantillons d'huile vieillée, on a préparé des étalons internes avec des concentrations comprises entre 0 et 2500 ng/g (ppb) dans de l'huile de type Luminol. La quantification a été déterminée en intégrant le signal de furanne de  $m/z = 68$  et normalisé par la méthode normalisé interne (éthanol deutéré)  $m/z = 33$ . Cette analyse de furanne a été effectuée simultanément avec la détermination d'alcool et aucune manipulation d'échantillon supplémentaire n'a été nécessaire.

### **3.8.2 Acidité et teneur en eau dans les fluides**

La teneur en acides dissous dans l'huile par titrage selon la méthode ASTM D974 et la teneur en eau dans l'huile par titrage coulométrique Karl Fischer selon la norme ASTM D1533 ont aussi été mesurées dans les échantillons d'huile.

### **3.8.3 Résistance à la traction du papier**

Les industries des pâtes et papiers ont adopté le concept de résistance à la traction normalisé pour mesurer la résistance intrinsèque du papier afin d'évaluer les produits finis pour différentes applications. L'indice de traction (Tidx) est l'une des normes utilisées pour mesurer les propriétés mécaniques inhérentes du papier. Le Tidx mesure la force à la rupture par unité de largeur de papier divisée par le grammage de l'échantillon. Le grammage du papier ( $g/m^2$ ) est sa densité, c'est-à-dire sa masse divisée par un mètre carré de papier.

Étant donné que le papier est un matériau anisotrope et un matériau non homogène, des variations de la résistance à la traction mesurée étaient attendues. Les valeurs moyennes ont été calculées avec l'écart-type correspondant. Treize échantillons par point de vieillissement ont été

mesurés. Avant la mesure, les échantillons de papier ont été déshuilés en utilisant un bain d'hexane distillé. Après quoi, les papiers ont été conditionnés à la pression atmosphérique et température ambiante (21 °C) à l'intérieur d'une hotte de laboratoire pendant au moins 48 heures.

La mesure de l'indice de traction se fait selon deux approches différentes en fonction de la distance entre les mâchoires de l'appareil de traction. Ce sont : « wide span » et « short span ». Les deux mesurent les propriétés mécaniques du papier. L'indice de traction « wide span » mesure les propriétés mécaniques du papier en tant que matériau homogène tandis que le « short span » est sur la résistance à la traction des fibres de cellulose de papier. Cependant, les deux approches ont été testées sur des échantillons de papier d'un transformateur de puissance hors service. Les résultats ont montré un comportement similaire, mais une plus grande valeur dans le cas du « short span ».

L'essai de résistance à la traction a été réalisé en utilisant la norme ASTM D828 conçue pour évaluer la résistance à la traction du papier et du carton à une vitesse de traction constante. Les paramètres spécifiques nécessaires à l'exécution du test sont énumérés dans la norme. Treize échantillons de papier par point de vieillissement ont été mesurés. Pour chacun d'eux, au moins huit mesures validées ont été utilisées pour obtenir une valeur moyenne. Les autres valeurs rejetées en raison que les échantillons, ont été brisés dans des zones très proches des zones de serrage (norme ASTM D828).

Les valeurs utilisées étaient pour un échantillon de 25,4 mm de largeur et une longueur de spécimen effective de 50 mm pour le « wide span ». La valeur de 50 mm pour le cas de « wide span » a été choisie au lieu de 100 mm pour éviter un effet de bord parce que l'échantillon de papier comporte un trou à chaque extrémité pour être retenu dans les supports en cuivre. La longueur nominale de l'échantillon était de 130 mm tandis que la vitesse de séparation transversale pendant l'essai était réglée à 7 mm/min. Les propriétés mécaniques des échantillons de papier ont été mesurées en utilisant un appareil d'essai de traction (Testing Machine inc. série 84) (Figure 3-5). L'appareil enregistre automatiquement les valeurs de l'indice de traction

(Tidx). Les résultats de l'indice de traction sont exprimés en pourcentage de changement relatif aux valeurs initiales du papier non vieilli (100 %).

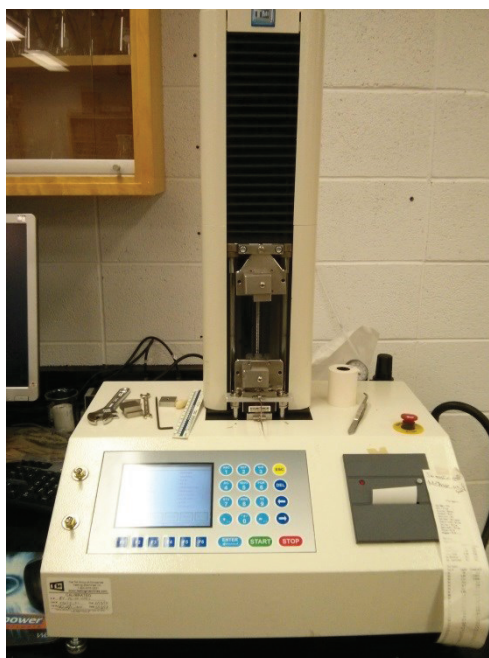


Figure 3-5 Appareil d'essai de traction.

#### 3.8.4 Degré de polymérisation viscosimétrique moyen ( $DP_v$ )

Après avoir terminé l'essai de traction, les morceaux d'échantillons de papier cassés ont été recueillis. Avec les morceaux de papier, le degré de polymérisation viscosimétrique moyen est mesuré après le broyage des échantillons. Le degré de polymérisation ( $DP_v$ ) est calculé comme le nombre moyen d'unités de glucose par chaîne de cellulose. La procédure de mesure est basée sur la norme ASTM D4243. Deux mesures par point de vieillissement ont été effectuées pour obtenir une valeur moyenne.

Dans cette recherche, la valeur moyenne du degré de polymérisation,  $DP_v$ , ainsi que leur écart-type respectif sera utilisée pour la corrélérer avec d'autres paramètres étudiés soit : la concentration des traceurs chimiques, l'indice de traction et la Tidx. Cependant, dans certains cas, une expression dérivée de cette mesure sera utilisée dans les corrélations. La scission en chaîne est calculée pour estimer la variation du degré de polymérisation.

Le nombre moyen de scissions de la chaîne de cellulose est défini comme  $(DP_{v, o} / DP_{v, t}) - 1$ , où  $DP_{v, o}$  et  $DP_{v, t}$  sont respectivement le degré initial de polymérisation et le degré de polymérisation à un temps de vieillissement spécifique. Le nombre moyen de scissions de la chaîne de cellulose est calculé pour estimer la variation du degré de polymérisation pendant le vieillissement des échantillons de papier.

### **3.8.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF-FTIR)**

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été conduite avec un spectromètre (Varian Excalibur série FTS-4000) couplé à un microscope FTIR (Agilent Technologies, UMA 600) (Figure 3-6). Deux méthodes ont été utilisées. La première consistait à analyser la surface du papier par réflectance totale atténuée (ATR) en utilisant le microscope FTIR (UMA 600) et le cristal de germanium. Chaque spectre a été recueilli dans la plage de 4 000 à 700  $\text{cm}^{-1}$  et balayé 144 fois à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Les surfaces des papiers vieillis et déshuilés ont ainsi été analysées sans préparation supplémentaire. Les échantillons de papier neuf ont été immergés dans de l'huile Luminol (2 jours) puis déshuilés avec de l'hexane avant d'être analysés par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier pour suivre le même traitement d'échantillon.

La seconde technique permettait l'analyse du papier par transmittance en utilisant des pastilles de bromure de potassium (KBr). Le KBr n'absorbe pas dans la région de rayonnement infrarouge. Cette méthode a été utilisée pour analyser des échantillons de papier vieilli préalablement broyés. Une pastille transparente de KBr pur a été préparée pour servir comme arrière-plan, et le papier broyé a ensuite été mélangé avec le KBr dans une proportion de 1 :100 et pressé en une pastille transparente vitreuse. Les spectres ont été recueillis dans la plage de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  et balayés 144 fois à une résolution de 8  $\text{cm}^{-1}$ .



Figure 3-6 IRFT spectromètre (Varian Excalibur série FTS-4000).

#### 3.8.6 Teneur en azote total par la méthode Dumas

La teneur en azote incorporée dans les papiers a été déterminée par un analyseur élémentaire (Perkin-Elmer série CHN 2400) (Figure 3-7). Cet instrument utilise la méthode de combustion (méthode Dumas) pour déterminer la teneur en azote totale. Des échantillons de papier déshuilés avec de l'hexane et ayant un poids approximatif de 2 à 3 mg ont été pesés à l'aide d'une balance ultra-micro (Perkin-Elmer AD6000). Les échantillons de papier ont ensuite été encapsulés dans des capsules d'étain puis placés sur le passeur d'échantillons de l'instrument.

Les échantillons sont d'abord oxydés avec de l'oxygène pur. Les produits de combustion ont ensuite été réduits, et les différents éléments chimiques (carbone, hydrogène et azote) séparés par une colonne chromatographique. La teneur finale en azote a été déterminée par un détecteur de conductivité thermique. Deux mesures par point de vieillissement ont été réalisées. Dans la même séquence d'analyse, l'acétanilide qui contient 10,36 % d'azote, a été mesuré comme étalon de calibration, et l'éthylène diamine tétra acétique (EDTA) qui contient 9,59 % d'azote, comme matériau de référence.



Figure 3-7 Analyseur élémentaire d'azote et la balance ultra-micro.

### 3.8.7 Dégradation thermique du papier par analyse thermogravimétrique.

La dégradation thermique des papiers Insuldur thermiquement améliorés (TUK) a été mesurée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique (TA Instruments, TGA-Q50) (Figure 3-8). Les échantillons de papier, pesant environ 17 mg, ont été scellés dans des capsules de platine. L'intervalle de température d'essai est passé de la température ambiante, environ 20 °C à 500 °C. L'augmentation de la température était de 20 °C/min. De l'azote sec a été purgé à travers la balance (60 ml/min) et la chambre pour l'échantillon (40 ml/min). La courbe de pourcentage en poids par rapport à la température a été utilisée pour évaluer l'effet de la concentration d'azote dans le papier sur la stabilité thermique des échantillons de papier.



Figure 3-8 Analyseur thermogravimétrique, TA Instruments, TGA-Q50.

### 3.9 Conclusion

Dans ce chapitre, les matériaux et les techniques d'analyse utilisées au cours de la partie expérimentale de cette investigation doctorale sont présentés en détail.

Comme on peut le voir, la sélection des matériaux pour cette recherche, incluant sans s'y limiter, le type de fluide d'isolation électrique et le type de cellule de vieillissement, n'ont pas été une tâche facile.

Il y a eu des erreurs initiales qui ont dû être corrigées, pour s'assurer de l'exactitude, la qualité et la reproductibilité des résultats obtenus.

## **4 RELATIONS ENTRE LA CONCENTRATION DES TRACEURS CHIMIQUES, LA DÉPOLYMÉRISATION DE LA CELLULOSE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES PAPIERS ISOLANTS - DÉPENDANCE AVEC LA TEMPÉRATURE**

### **4.1 Introduction**

Cette étude est essentiellement basée sur les conclusions et les résultats de deux articles scientifiques publiés dans des journaux scientifiques : « Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging » et « Temperature dependence of methanol and the tensile strength of insulation paper: kinetics of the changes of mechanical properties during ageing ». Les articles ont été publiés à IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation et Cellulose [39, 141].

Dans cette étude, des conclusions concernant le vieillissement du papier Kraft et TUK à des températures différentes seront présentées, ainsi que des corrélations entre les traceurs chimiques, essentiellement le méthanol et les propriétés mécaniques des papiers. Les résultats obtenus pourraient être utilisés comme base pour développer des outils pratiques afin de surveiller l'état du papier à l'intérieur des transformateurs de puissance.

### **4.2 Matériaux, techniques utilisées et conditions expérimentales**

Dans cette étude, les matériaux suivants ont été utilisés pour préparer les cellules de vieillissement (cellules de type IV). Deux types de papiers : papier Kraft, Munksjö E.G. (Kraft) et papier Kraft amélioré thermiquement, Rotherm CE (TUK) avec 1,15 % N. Treize (13) bandes de papier par cellule avec les dimensions suivantes : largeur de 25,4 mm et une longueur de 130,0 mm ont été placés dans chacun des porte-échantillons faits en cuivre. Le fluide isoparaffinique Luminol Tr-i (Luminol) a été utilisé pour imprégner les échantillons de papier. Les papiers, dans le porte-échantillon, et le fluide, ont été placés dans des cellules de vieillissement en



acier inoxydable scellées. Les échantillons de papier et le fluide ont été conditionnés comme décrits au chapitre 3.

La distribution en masse des matériaux à l'intérieur des cellules a été la suivante : 1,85 g de papier Kraft ou 2,7 g de papier TUK, 55 g de cuivre (porte-échantillon) et 225 g (270 ml) de l'huile Luminol lorsque le vieillissement a été effectué à 170 °C. La masse de l'huile Luminol a été optimisée à 216 g (260 ml) pour compenser la dilatation thermique de l'huile Luminol à 190 °C et la même masse a été maintenue pour le vieillissement à 150 °C. Les ratios papier/ huile p/p s'établissent comme suit : Kraft et TUK à 170 °C, les valeurs étaient respectivement de 1/122 et 1/83 et Kraft et TUK à 190 °C et 150 °C, les valeurs étaient respectivement de 1/117 et 1/80.

Les analyses et les mesures suivantes ont été effectuées sur les échantillons : analyse des traceurs chimiques (méthanol, éthanol et 2 -FAL), la mesure de l'acidité totale et de la teneur en eau du fluide, la mesure de l'Indice de traction (Tidx) des papiers et la mesure du degré de polymérisation moyen viscosimétrique de la cellulose ( $DP_v$ ). Les détails des procédures d'analyses et de mesures effectuées sont exposés au chapitre 3.

Le temps de vieillissement était généralement suffisamment long pour atteindre des valeurs dans le LODP « levelling-off degree of polymerization » des papiers. Le LODP correspond à la longueur moyenne de la région cristalline des chaînes de cellulose.

#### **4.3 La dépolymérisation de la cellulose et l'influence de la température**

Les échantillons de papiers Kraft et TUK imprégnés dans l'huile Luminol ont été soumis à un vieillissement accéléré à différentes températures. L'observation visuelle des échantillons a montré un changement de couleur; d'un brun clair typique des papiers Kraft à l'origine, à une couleur brun foncée à la fin du vieillissement dans tous les cas.

Le degré de polymérisation ( $DP_v$ ) a été mesuré à différents points au cours du vieillissement. Le  $DP_v$  indique le nombre moyen d'unités monomères dans les chaînes de cellulose. Le  $DP_v$  nous donne aussi une idée de la façon dont la structure de la cellulose change au niveau moléculaire.

La diminution du degré de polymérisation de la cellulose au cours du vieillissement montre un comportement similaire indépendamment du type de papier ou de la température (Figure 4-1). Le comportement observé montre une dépolymérisation initiale rapide, suivie d'une diminution plus lente pendant le reste du vieillissement.

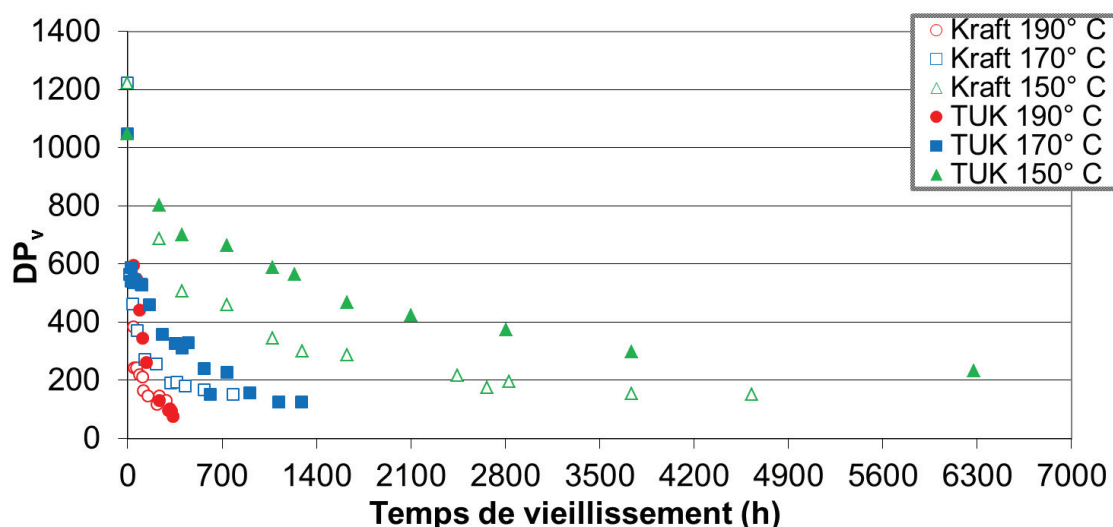


Figure 4-1 Évolution du degré de polymérisation [141].

La dépolymérisation rapide est liée à la structure de la cellulose. Les régions amorphes de la cellulose ont un niveau inférieur d'organisation structural. Ceci permet une accessibilité plus facile d'attaque par les mécanismes de vieillissement en brisant les liaisons glycosidiques. Les régions cristallines de la cellulose, qui sont plus compactes et organisées que les zones amorphes, entravent l'accès à ces dernières zones où le reste des liens de leurs structures sont encore disponibles. Il en résulte une dépolymérisation plus lente pour le reste du vieillissement.

Cette tendance suggère un seul type de mécanisme de vieillissement dans le papier, quel que soit la température ou le type de papier. Cependant, différents taux de dépolymérisation et des temps de vieillissement en fonction de la température ont été observés. Aussi, le LODP comme critère de fin d'expérience est approprié pour avoir une vue d'ensemble complète du vieillissement de la cellulose.

Les résultats confirment aussi que l'utilisation de températures élevées pour le vieillissement accéléré est acceptable. La température élevée accélère la transition entre les différentes étapes de vieillissement, sans n'en omettre aucune. Car dans tous les cas, les différentes étapes de la dégradation de la cellulose dans les papiers Kraft et TUK sont observables. Cependant, la vitesse permettant d'atteindre le point final, LODP, est différente et régie par la température de vieillissement.

L'influence de la température sur la dépolymérisation des chaînes de cellulose semble être directe, mais non linéaire. L'effet sur la dépolymérisation, en augmentant la température de 150 °C à 170 °C, est plus marqué que dans le cas d'une augmentation de la température comprise entre 170 °C et 190 °C. En effet, l'influence de la température sur le taux de dépolymérisation apparaît être exponentielle.

La température contrôle aussi la durée de vie des échantillons de papier, qui est fortement liée au taux de dépolymérisation pendant l'expérience. À 150 °C, le temps requis pour atteindre le LODP est plusieurs fois supérieur à celui de 190 °C. Cet énoncé peut être extrapolé à la température interne dans transformateurs ou une augmentation de la température interne va diminuer la durée de vie du papier.

Le degré de polymérisation peut également être exprimé comme le nombre de scissions (NS). Le NS indique le nombre moyen de scissions des liens glycosidiques par chaîne de cellulose ou, combien de morceaux se cassent en moyenne dans une chaîne de cellulose au cours du vieillissement. Le NS est exprimé en utilisant l'expression suivante (équation 4.1) :

$$NS = \left( \frac{DP_{v(0)}}{DP_{v(t)}} \right) - 1 \quad (4.1)$$

Où :  $DP_{v(0)}$  et  $DP_{v(t)}$  représentent le degré de polymérisation initiale et le degré de polymérisation à un temps donné, respectivement.

L'évolution du NS s'est montrée être linéaire dans le temps et dans tous les cas (Figure 4-2). Dans les échantillons TUK, l'évolution du NS des liens glycosidiques est toujours plus lente que dans le cas des papiers Kraft.

À 190 °C, le NS atteint rapidement une très grande valeur en moins de 400 heures de vieillissement. Dans ces conditions, la différence de performance entre le papier Kraft et TUK est très subtile. Cependant, bien que dans le cas d'un vieillissement à 190 °C, le NS peut atteindre des valeurs de 13. Par contre, nous pouvons tenir compte des valeurs jusqu'à NS = 6 seulement pour comparer avec d'autres conditions. Des valeurs supérieures à NS = 6 impliquent que les valeurs de dépolymérisation ont dépassé le niveau de LODP.

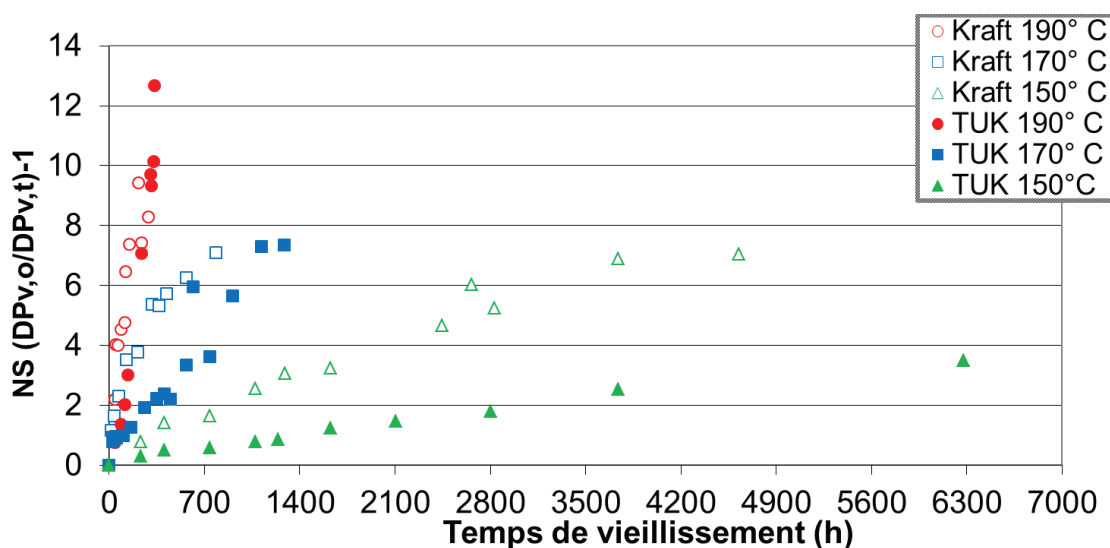


Figure 4-2 Évolution du nombre de scissions moyen dans les chaînes de cellulose.

Les additifs organiques azotés dans les papiers thermiquement améliorés réagissent avec une partie des acides du vieillissement de la cellulose produisant une neutralisation locale. En plus, les composés azotés consomment de l'eau, ce qui ralentit l'effet de l'hydrolyse acide sur les chaînes de cellulose. Le résultat final se traduit par une dépolymérisation plus lente dans le papier TUK par rapport au papier Kraft traditionnel à toutes les températures étudiées.

Cependant, l'effet concret des composés azotés dépend de la température. Par exemple, pour le papier TUK vieilli à 170 °C et 190 °C, la protection de l'azote ajouté est efficace, mais

seulement pendant une courte période de temps. Cela peut-être dû en raison de l'acidité plus élevée générée à des températures plus élevées, ou parce que les composés azotés deviennent instables à ces températures.

#### **4.4 Traceurs chimiques, acidité et teneur en eau dans l'huile Luminol**

##### **4.4.1 Méthanol**

Le méthanol en tant que produit du vieillissement de la cellulose a été étudié pour relier leur apparition avec les changements physiques détectés dans les échantillons de papier.

La différence de grammage entre les deux types de papier implique qu'il existe une différence entre la masse totale des papiers évalués. L'échantillon avec une masse plus grande (densité ou grammage supérieur) suppose qu'il y a plus grand nombre de positions possibles pour générer du méthanol. Pour cette raison et aussi pour contrebalancer la différence de ratio papier/huile dans les différents systèmes, les concentrations de méthanol ont été présentes en  $\mu\text{g}$  et normalisées en utilisant les grammages, nommé comme « gram » dans les figures, des échantillons de papiers pour comparer les différents scénarios examinés.

L'évolution de la concentration de méthanol, compte tenu de la différence de ratio huile/papier (Figure 4-3) au cours du processus de vieillissement en laboratoire a été mesurée. La concentration de méthanol montre un comportement initial linéaire avec le temps pendant une certaine période de temps. Après, la concentration de méthanol atteint un plateau pour le reste du vieillissement.

Cette différence dans la génération de méthanol est expliquée par un accès initial plus facile pour dégrader les structures amorphes de la cellulose par le mécanisme d'hydrolyse acide. Quand la plupart des structures amorphes ont été dégradées. Les structures cristallines restantes sont plus stables, ce qui a pour résultat une production de méthanol plus faible et de l'observation d'un plateau. Donc, la concentration de méthanol permet de suivre les différentes étapes de vieillissement de la cellulose, à partir de la vitesse initiale de dégradation suivie par la progression

lente jusqu'à une vitesse constante, aussi bien dans le cas du papier Kraft traditionnel que dans celui des papiers Kraft thermiquement améliorés.

Théoriquement, la génération de méthanol doit être égale ou très similaire dans les deux cas Kraft et TUK au même degré de polymérisation de la cellulose. Les deux types de papier ont une composition chimique de base pratiquement égale. Cependant, même après la normalisation par grammage des résultats, les résultats de méthanol montrent des différences en fonction du type de papier. Le phénomène de la partition pourrait s'expliquer par la différence entre la concentration de méthanol dans le papier Kraft et le TUK. L'effet de partition explique la distribution des molécules de méthanol entre le papier et le fluide. Les facteurs tels que : la température, la teneur en eau, le type de papier, le temps d'équilibre, etc. [137, 138] peuvent faire varier la distribution du méthanol. Selon l'effet de partition, les papiers TUK libèrent plus de méthanol dans l'huile Luminol que le papier Kraft au même niveau de vieillissement, ou de dépolymérisation de la cellulose.

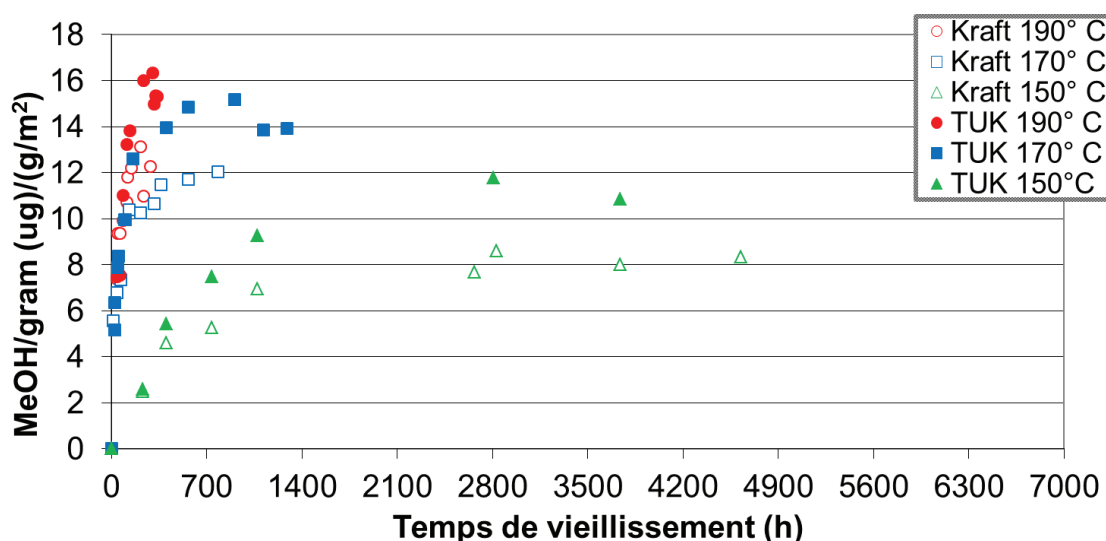


Figure 4-3 L'évolution de la concentration du méthanol dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour les papiers Kraft et TUK [141].

La température a une influence directe sur la formation de méthanol. À des températures plus élevées, il y a un taux de génération de méthanol plus élevé. Ceci indique qu'à une

température plus élevée, la dégradation dans l'échantillon est plus intensive et par conséquent plus de liaisons glycosidiques sont brisées pour produire plus de méthanol.

L'influence de la température de vieillissement sur la génération de méthanol, similaire au cas de la dépolymérisation, semble avoir un caractère hautement direct et exponentiel. Les concentrations de méthanol à 170 °C et 190 °C sont plus similaires en valeur que les concentrations à 150 °C et 170 °C.

La vitesse de dépolymérisation de la cellulose et la génération du méthanol ont adopté des comportements similaires. La concentration en méthanol augmente au départ pour ensuite atteindre un plateau. Dans le cas de la dépolymérisation, elle est plus rapide au début et se stabilise ensuite.

#### **4.4.2 Éthanol**

La concentration (en microgrammes et normalisée en utilisant les grammages) de l'éthanol (Figure 4-4) comme traceur chimique du vieillissement de la cellulose a également été évaluée dans cette étude. La production d'éthanol semble également être directement liée à la température. Dans le cas de la température à 150 °C, la concentration est faible et stable sur la majeure partie de la période de vieillissement. Mais à la fin du vieillissement, une augmentation de la concentration est appréciée. Cependant à 190 °C, la concentration d'éthanol augmente très rapidement dès le départ, dépassant plusieurs fois le niveau détecté à 150 °C.

Sur la base de ces résultats, des concentrations entre 50 et 880 ppb ont été enregistrées pour les deux types de papiers. L'éthanol semble être lié à l'apparition d'un défaut majeur au cours du vieillissement, comme un « point chaud » [136]. Pour cette raison, à des températures relativement basses telles que 150 °C, un niveau faible et stable d'éthanol est lié à l'absence d'un événement anormal de vieillissement. À 190 °C, l'apparition de zones dans le papier fortement dégradé ou « points chauds » est plus probable et par conséquent, le niveau d'éthanol croît rapidement.

La concentration en éthanol ne semble pas être affectée par le grammage plus élevé du papier TUK ou des additifs azotés des papiers TUK. Aussi, l'influence de la température, à la différence du méthanol, n'est apparemment pas de type exponentiel.

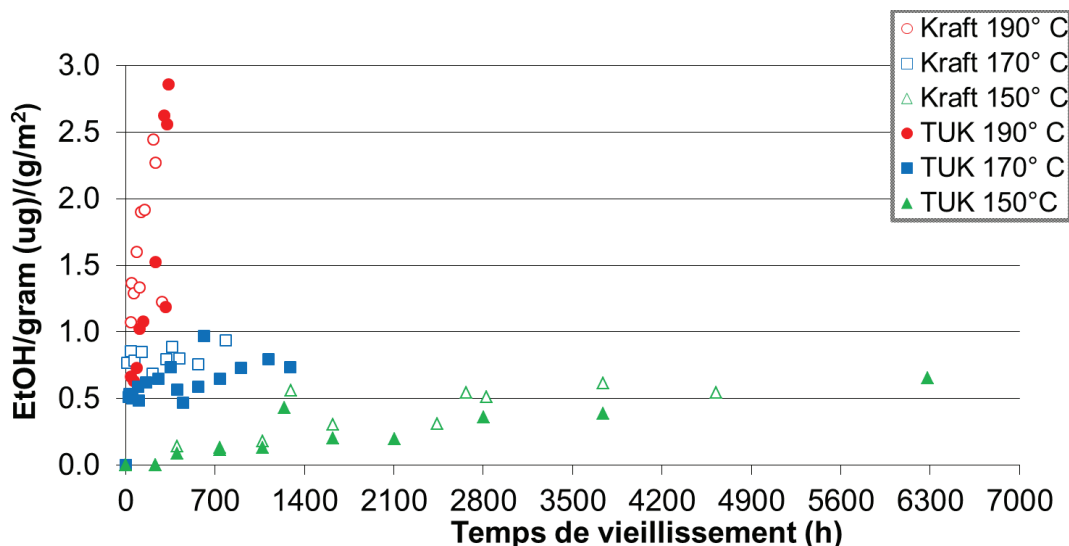


Figure 4-4 L'évolution de la concentration d'éthanol dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour des papiers Kraft et TUK.

#### 4.4.3 Concentration de 2 -furfuraldéhyde, acidité et teneur en eau dans l'huile Luminol

La concentration de 2 -furfuraldéhyde (2-FAL) a également été mesurée en microgrammes (Figure 4-5) et de la même manière, normalisée en utilisant les grammages des papiers. Pour le papier Kraft traditionnel, la concentration de 2 -FAL dans l'huile Luminol augmente très lentement au cours du vieillissement. Seulement lorsque la dépolymérisation atteint un  $DP_v$  d'environ de 400, dans le cas de papier Kraft à 190 °C, la concentration de 2-FAL augmente de façon exponentielle. Pour le papier TUK, la teneur en 2 -furfuraldéhyde était toujours inférieure à la limite de détection de la méthode analytique par chromatographie liquide (HPLC). Ces résultats montrent les limites du 2 -FAL à suivre le vieillissement du papier, particulièrement pour les papiers TUK (1,15 %N).



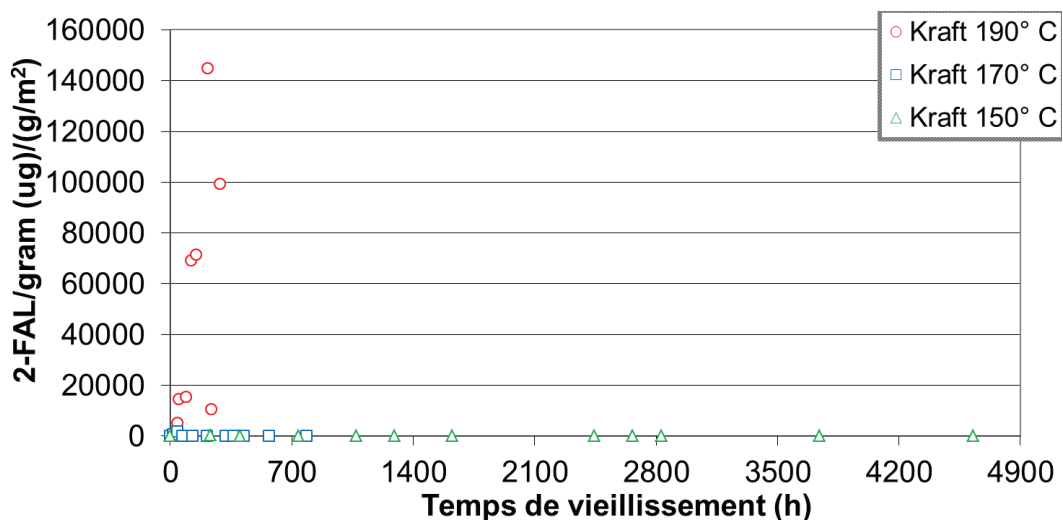


Figure 4-5 L'évolution de la concentration de 2 –furfuraldéhyde dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour des papiers Kraft et TUK.

De même, les résultats concernant la mesure de l'acidité (Figure 4-6) et de la teneur en eau (Figure 4-7) dans l'huile Luminol montrent que la teneur en eau et l'acidité totale de l'huile augmentent linéairement avec la durée et la température du vieillissement.

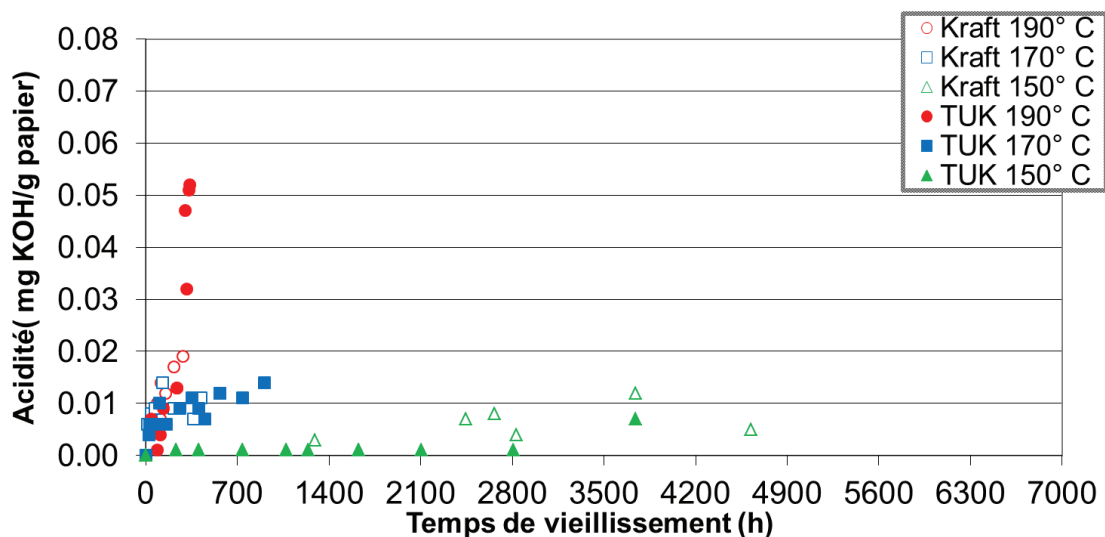


Figure 4-6 L'évolution de l'acidité dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour des papiers Kraft et TUK.

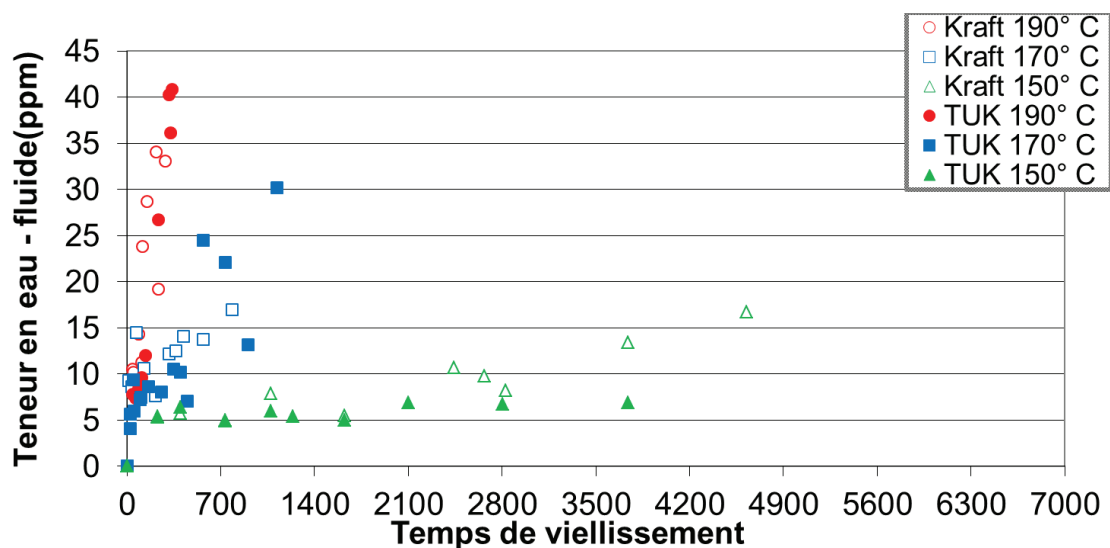


Figure 4-7 L'évolution de la teneur en eau dans l'huile Luminol en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement pour des papiers Kraft et TUK.

#### 4.5 Propriétés mécaniques du papier et l'influence de la température

Les dégradations des propriétés mécaniques des échantillons de papier ont été évaluées en utilisant l'indice de traction (Figure 4-8). Il y a deux paramètres qui influent sur la vitesse de perte de l'indice de traction : la température et les additifs azotés des papiers TUK. La température contrôle la cinétique de changement des propriétés mécaniques du papier d'une manière similaire à celle observée dans la dépolymérisation de la cellulose. À des températures plus élevées, la dégradation des propriétés mécaniques du papier est plus rapide. Aussi, la température de vieillissement semble avoir un effet exponentiel sur la dégradation de propriétés mécaniques. De la même manière, l'ajout d'additifs azotés, dans le papier TUK, ralentit le mécanisme d'hydrolyse acide qui influe directement sur la dégradation d'indice de traction des papiers.

Une tendance unique est observée dans le comportement de la dégradation des propriétés mécaniques dans tous les cas (à différents températures et type de papiers) et même avec la présence d'écarts-types importants dans les résultats. Un taux de dégradation initiale plus rapide de l'indice de traction, puis une dégradation plus lente des propriétés mécaniques pendant le reste

du vieillissement sont observables. Dans tous les cas, la limite utile des propriétés mécaniques des papiers semble être marquée entre 15 % et 10 % de la valeur de l'indice de traction initiale.

Le temps pour atteindre le même niveau de dégradation est la principale différence observée entre les cas étudiés. Encore une fois, la dépolymérisation plus rapide dans les zones amorphes de la cellulose est directement liée à la dégradation rapide de propriétés mécaniques.

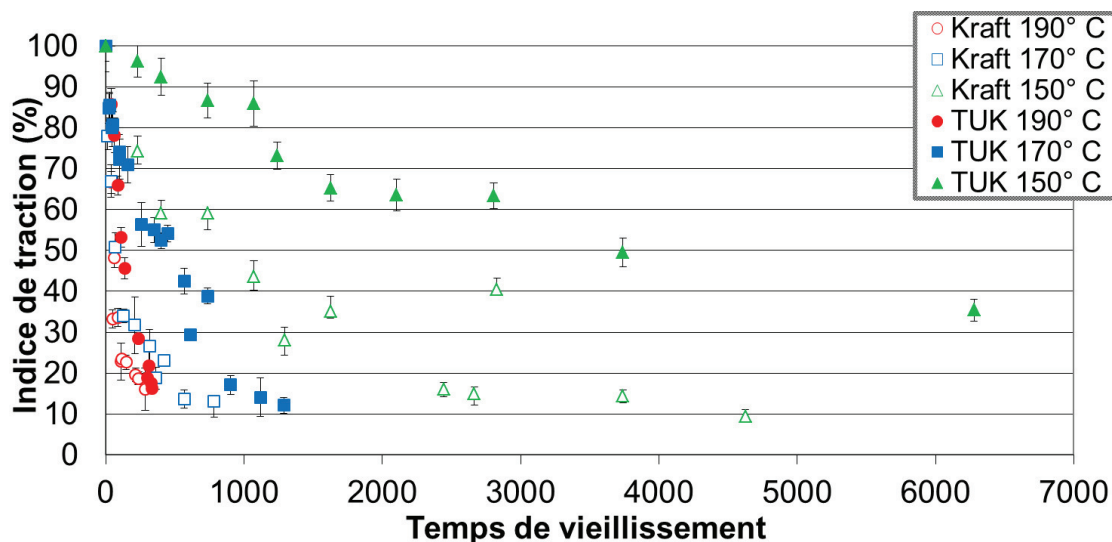


Figure 4-8 Variations de l'indice de traction des papiers pendant le vieillissement [141].

Les propriétés mécaniques des échantillons des papiers ont été évaluées pour relier les pourcentages restants de l'indice de traction à leur niveau respectif de dépolymérisation de la cellulose. Les résultats des deux paramètres ont été corrélés dans la Figure 4-9.

Pour les deux types de papiers, la corrélation convergeait en une courbe maîtresse, qui est indépendante du type de papier, du grammage ou de la température de vieillissement. La température contrôle toujours la cinétique de dégradation. Cependant, la courbe maîtresse montre que les papiers faits de cellulose suivent toujours les mêmes étapes de vieillissement. On observe un seul chemin, et le même point final de convergence à toute température.

La courbe relie deux propriétés du papier à différents niveaux structuraux. L'indice de traction est une mesure du niveau macro du papier et le  $DP_v$  est une mesure de niveau moléculaire

de la longueur des chaînes de cellulose. La corrélation entre les deux paramètres,  $T_{idx}$  et  $DP_v$ , semble être intrinsèque.

La courbe maîtresse montre deux parties distinctes. Dans la première partie, le degré de polymérisation diminue sans modification significative de la résistance mécanique ou de l'indice de traction du papier. Ce comportement est en accord avec la réduction accélérée initiale de  $DP_v$  observée pour les deux types de papier. La dépolymérisation initiale plus rapide par le mécanisme d'hydrolyse acide est liée aux régions amorphes de la cellulose. C'est-à-dire, en raison de leur accessibilité. Ce sont des zones plus réactives [110] et elles sont plus facilement dégradées. Cependant, le papier Kraft présente un degré élevé de cristallinité dans sa morphologie [142].

La résistance du papier, dans la première partie, repose principalement sur la résistance des régions cristallines de la cellulose et dépend directement de la dépolymérisation de la cellulose ainsi que de facteurs tels que : la résistance des liaisons entre les fibres de la cellulose, la résistance individuelle des fibres et enfin la structure hiérarchique du papier [49], même s'il y a une perte de  $DP_v$  liée à la dépolymérisation des régions amorphes.

La deuxième partie de la courbe montre un comportement linéaire entre le  $DP_v$  et l'indice de traction, où une valeur de  $DP_v$  est corrélée à une seule valeur d'indice de traction. À partir de ce moment, la réduction du degré de polymérisation contrôle la perte de la résistance mécanique du papier. À ce niveau de vieillissement, la plupart des régions amorphes ont été dégradées et les régions cristallines ont mieux résisté au vieillissement. Cependant, la présence de plus de scissions dans les chaînes de cellulose au niveau moléculaire a également un impact au niveau macro en diminuant la résistance du papier. La perte de masse d'échantillons était négligeable; le grammage des papiers secs et déshuilés a été mesuré avant et après le vieillissement, ce qui indique que les structures cristallines de cellulose étaient présentes, mais avaient perdu leur capacité à supporter une charge externe.

La fin du vieillissement est marquée par l'agglomération de points formée à la fin de la courbe. Ce regroupement de points devrait être considéré comme la limite, ou la fin de service

pour le papier. Cette limite a une valeur de  $DP_v$  d'environ 150, valeur légèrement inférieure à la LODP où la valeur de l'indice de traction est d'environ 10 % à 15 % de la valeur initiale. Cependant, même à ce faible niveau de résistance mécanique, on s'attend à ce que le papier maintienne sa capacité isolante [115]. Atteindre le LODP donne une image plus complète du processus de vieillissement de la cellulose. La dégradation dans ce cas, a été principalement provoquée par le mécanisme de l'hydrolyse acide. À ce stade, les échantillons de papier étaient très fragiles et rigides, et ne pouvaient pas porter de charge importante.

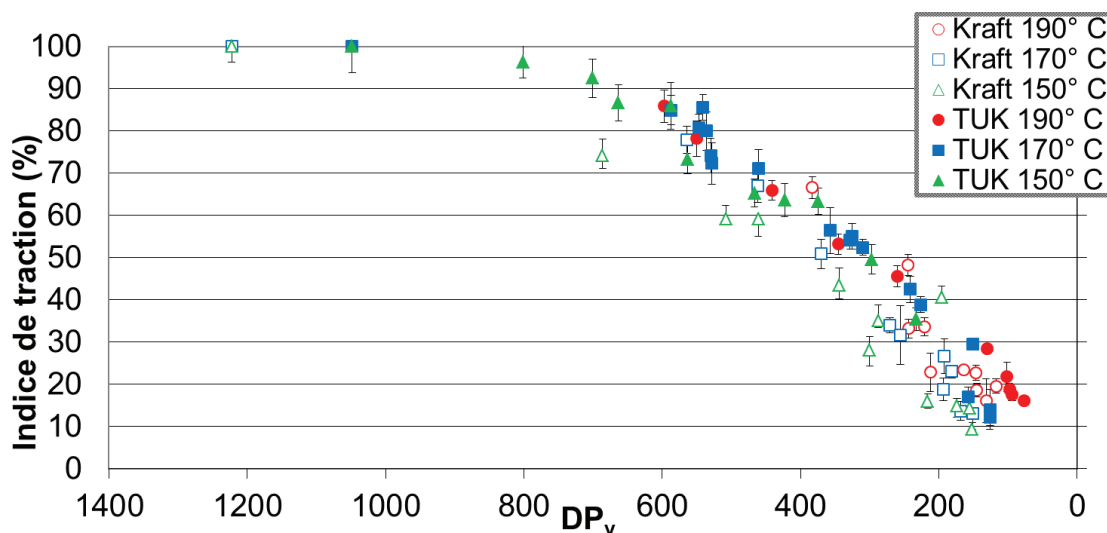


Figure 4-9 Corrélation entre l'indice de traction des papiers et le degré de polymérisation de la cellulose [141].

#### 4.6 Corrélations entre le nombre de scissions, la concentration en méthanol et l'indice de traction

La concentration du méthanol mesurée en microgrammes et normalisée par le grammage du papier pour compenser la différence entre les rapports papier/huile sera corrélée à l'indice de traction et au nombre de scissions. Ces corrélations seront généralisées pour une large gamme de températures variant de 150 °C à 190 °C.

### **Corrélation entre le nombre de scissions (NS) et l'indice de traction de papiers**

Dans la section 4.5, une partie de la courbe entre  $DP_v$  et  $Tidx$  a montré une corrélation quasi linéaire entre les deux. Cette corrélation relie deux niveaux structuraux du papier, la progression du nombre moyen de scissions (NS) au niveau moléculaire (chaînes de cellulose) et l'indice de traction du niveau macro (papier comme matériau). Leurs comportements étaient complémentaires et opposés, tandis que l'un augmente, l'autre diminue dans le temps. Lorsque ces deux paramètres sont présentés ensemble, une corrélation quasi linéaire a été démontrée (Figure 4-10).

Entre les deux niveaux, il y a beaucoup de sous-niveaux qui sont impliqués pour le soutien de l'intégrité mécanique du papier. Cependant, ces deux paramètres avec différents niveaux d'influence, niveau moléculaire et macro, montrent une relation directe entre eux.

Ceci est la première des autres corrélations quasi linéaires trouvées entre les principaux paramètres impliqués dans le vieillissement du papier.

Cette corrélation linéaire est indépendante du type de papier et de la température de vieillissement. Des températures plus basses et les additifs d'azote sur le TUK ralentissent le taux d'apparition des scissions. Cependant, après une période de vieillissement plus longue, les deux papiers ont atteint un nombre moyen similaire de scissions par chaîne de cellulose.

À la fin du vieillissement, la linéarité disparaît et le nuage de points se forme. Cependant, le nombre moyen de scissions dans les chaînes de cellulose qui correspond à la dégradation de la cellulose par le mécanisme de l'hydrolyse acide est d'environ  $NS \sim 5,5 - 6,5$  (LODP atteint).

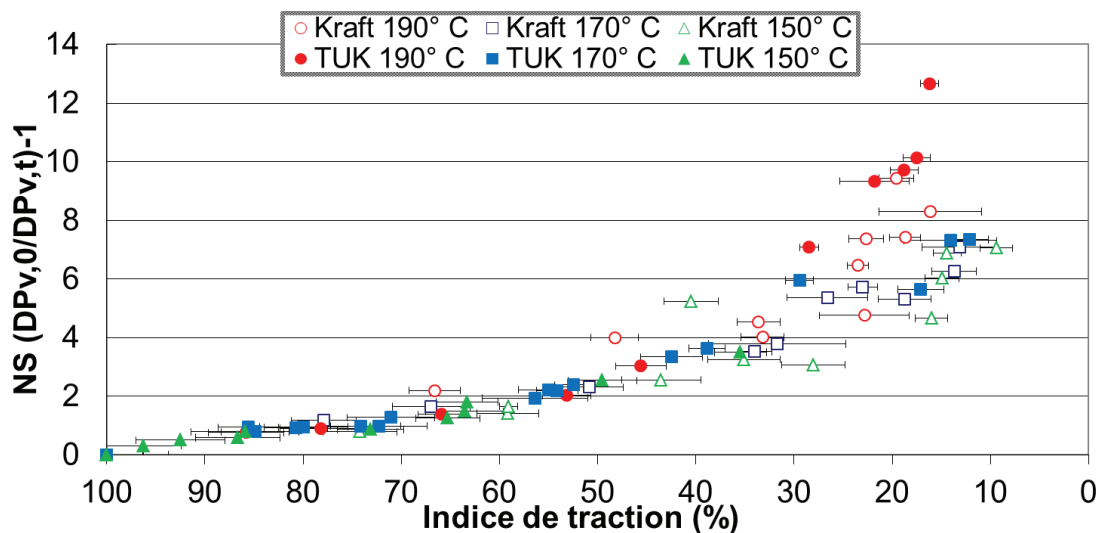


Figure 4-10 Corrélation entre le nombre de scissions (NS) et l'indice de traction des papiers.

#### Corrélation entre la concentration de méthanol et l'évolution du nombre de scissions

Une deuxième corrélation linéaire a été observée entre la concentration de méthanol et l'évolution du nombre de scissions. Cette corrélation montre un comportement linéaire dans la première partie de la courbe entre ces deux paramètres (Figure 4-11).

Cette figure représente deux corrélations linéaires, une pour le papier Kraft traditionnel et l'autre pour le papier TUK, indépendamment de la température. Chaque nouvelle scission dans la chaîne de cellulose produit un incrément de méthanol à un taux quasi constant. La valeur plus élevée de la concentration en méthanol pour les échantillons TUK est expliquée par le grammage plus élevé dans le papier TUK et l'effet du phénomène de partition qui influence la migration des molécules de méthanol de la cellulose vers l'huile. Cette relation linéaire initiale a été observée dans une étude antérieure [126] où il a été démontré que la scission des liaisons 1-4  $\beta$  glycosidiques dans les chaînes de cellulose produit la formation de molécules de méthanol pendant tout le vieillissement de la cellulose [126].

Encore une fois, les valeurs de NS supérieures à 5,5 - 6,5 (LODP) ne sont pas nécessairement liées aux scissions de liaisons 1, 4- $\beta$ -glycosidique par hydrolyse acide. L'augmentation du NS à des valeurs supérieures est liée aux scissions des chaînes de cellulose par d'autres mécanismes de vieillissement tels que le mécanisme de type pyrolyse qui dégrade les

structures cristallines de la cellulose. Cette corrélation quasi linéaire entre le méthanol et le NS est la deuxième corrélation observée pour une large gamme de températures (150-190 °C) et pour les deux types de papiers.

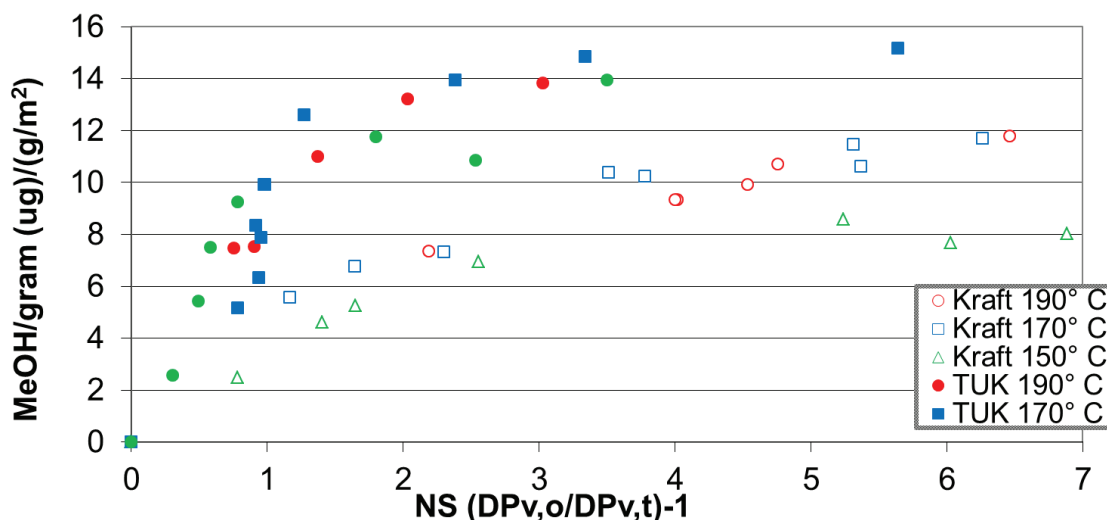


Figure 4-11 Corrélation entre la concentration de méthanol et l'évolution du nombre de scissions [141].

### Corrélation entre les concentrations de méthanol et l'indice de traction

Jusqu'à ce point, des corrélations quasi linéaires entre le NS et le Tidx de même qu'entre le NS et la concentration en méthanol ont été observées. On peut déduire une troisième corrélation linéaire entre la concentration de méthanol dissous dans l'huile Luminol et l'indice de traction des papiers. La corrélation linéaire entre la concentration du méthanol et de l'indice de traction est illustrée sur la figure 4-12. Une tentative antérieure [140] pour obtenir cette corrélation a échoué en raison d'une fuite des composés volatils, y compris le méthanol, depuis les cellules de vieillissement (d'un autre type) pas étanches. En conséquence, il est important d'utiliser des cellules de vieillissement hermétiques.

Deux parties quasi linéaires et parallèles de cette corrélation ont été observées, une pour le papier Kraft et une pour le TUK. La différence observée dans la concentration de méthanol entre les deux parties peut être encore expliquée par la différence de grammage entre les papiers et par le phénomène de partition.



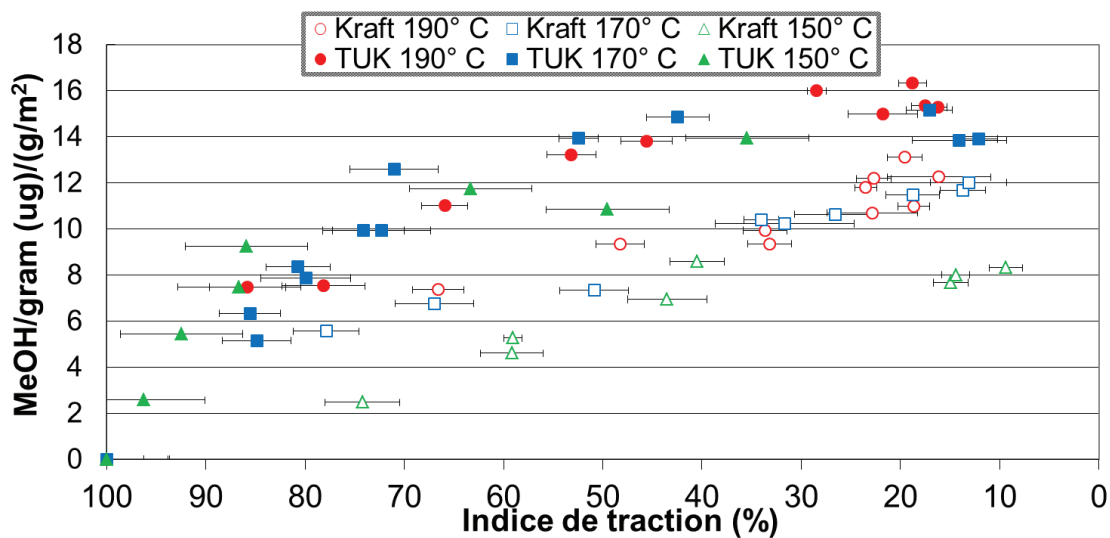


Figure 4-12 Corrélation entre les concentrations de méthanol normalisées par le grammage et l'indice de traction restant des papiers.

Cette troisième corrélation corrobore l'information fournie par le méthanol comme traceur chimique de l'état réel des chaînes de cellulose au niveau moléculaire avec la résistance mécanique réelle du papier à un niveau macrostructural à travers l'indice de traction. De plus, la corrélation implique que des incréments dans la concentration de méthanol dans l'huile Luminol sont liés à une diminution de l'indice de traction et finalement à une réduction de la résistance du papier. Cette relation montre la capacité du méthanol pour suivre la perte de propriétés mécaniques des papiers Kraft et TUK.

Cette corrélation importante a été démontrée pour une large gamme de températures (150 °C -190 °C). Davantage, il n'y a pas d'inconvénients pour essayer d'extrapoler cette corrélation à des températures plus basses telles que celles trouvées dans les transformateurs de puissance en service. Cependant, la corrélation ne peut pas être appliquée directement à l'évaluation des transformateurs de puissance, car ni les conditions de laboratoire ni les cellules de vieillissement utilisées dans cette étude ne sont exactement les mêmes qu'un transformateur de puissance en service.

Toutefois, cette corrélation a un potentiel énorme en tant que base pour le développement d'outils pratiques pour évaluer l'état réel de l'isolation solide des transformateurs de puissance en

service. Par conséquent, il est nécessaire de continuer à approfondir les études sur les divers facteurs qui entourent le vieillissement de la cellulose et qui n'ont pas été abordées dans la présente étude.

#### **4.7 Modèle cinétique pour la dégradation de propriétés mécaniques**

La corrélation montre que le lien entre les concentrations de méthanol dissous dans le fluide isolant et l'indice de traction des papiers est très important. Elle explique ce qui se produit au niveau moléculaire dans les chaînes de cellulose par la performance mécanique d'un papier comme matériau. Cependant, la cinétique du processus de la perte des propriétés mécaniques du papier au cours du vieillissement n'a pas été établie.

Basé sur les résultats obtenus et les corrélations quasi linéaires entre la dépolymérisation de cellulose, la génération de méthanol et le changement de l'indice de traction, il est possible de proposer des relations intrinsèques entre ces trois paramètres.

Dans cette section, l'utilisation du modèle utilisé pour décrire la cinétique de la formation de méthanol et la dépolymérisation de la cellulose sera proposée pour modéliser le comportement des propriétés mécaniques du papier. Sur la base des corrélations quasi linéaires et de la connexion physique entre les paramètres, on peut dire que la dépolymérisation de la cellulose génère du méthanol avec une diminution simultanée des propriétés mécaniques. Subséquemment, la cinétique de ces réactions des paramètres devrait montrer des similitudes.

La cinétique de dépolymérisation de la cellulose et la génération du méthanol ont été étudiées en utilisant différentes équations pour modéliser la variation des vitesses des mécanismes de scissions des chaînes de la cellulose et de la génération des molécules de méthanol dans le temps. Tels qu'ils ont été présentés au chapitre 2, plusieurs modèles ont été proposés pour modéliser la dépolymérisation de la cellulose (voir les équations 2.1 à 2.4). Le modèle proposé par Calvini [111] (équation 2.4) a été modifié par Jalbert *et coll.* [105] à l'IREQ (équation 2.5) pour modéliser la dépolymérisation de la cellulose. Jalbert *et coll.* ont également appliqué ce modèle à la génération de méthanol avec de bons résultats de régression [105].

Sur la base des résultats de ce modèle et les corrélations linéaires entre l'indice de traction, la dépolymérisation et la concentration de méthanol, l'équation 4.2 [141] a été proposée pour modéliser la cinétique des changements dans les propriétés mécaniques du papier (équation 4.2).

$$(Tidx_0/Tidx_t-1)=n_a^0(1-e^{-k_a t})+n_c^0 k_c t \quad (4.2)$$

Où  $Tidx_0$  et  $Tidx_t$  sont l'indice de traction initiale et l'indice de traction à un moment donné respectivement,  $n_a^0 = (DP_{vo}/LODP-1)$  et  $n_c^0$  sont la quantité initiale de liaisons glycosidiques dans les régions amorphes et cristallines de la cellulose respectivement,  $DP_{vo}$  est le degré de polymérisation initiale, le  $k_a$  et  $k_c$  sont des constantes de vitesse de la réaction pour les régions amorphe et cristalline, tandis que  $t$ , est le temps de vieillissement.

En utilisant l'équation 4.2 avec les données expérimentales. On obtient une bonne régression. Les résultats expérimentaux ont été modélisés à l'aide du logiciel Origin 9 pour calculer les valeurs de tous les paramètres.

À la deuxième étape, l'équation Arrhenius (équation 4.3) a été utilisée pour calculer l'énergie d'activation de la réaction,  $E_a$ . L'utilisation de l'équation d'Arrhenius est valide dans ce cas, parce que le phénomène étudié est dirigé par un mécanisme unique [143, 144]. L'hydrolyse acide a été reconnue comme le principal mécanisme de vieillissement qui réduit les propriétés mécaniques du papier [39, 145]. De plus, l'utilisation de l'équation d'Arrhenius est adéquate en raison du comportement exponentiel observé des paramètres étudiés au cours des processus de vieillissement avec le changement de température.

$$\ln(k) = (-E_a/RT) + \ln(A_a) \quad (4.3)$$

Où  $k$ , prend les valeurs de  $(k_a)$  et  $k_c n_c^0$  fournit par le modèle (équation 4.2),  $\ln(A_a)$  est le facteur de fréquence et  $R$  est la constante des gaz parfaits. L'énergie d'activation pour la réaction ( $E_a$ ) a été calculée en utilisant la pente de la courbe,  $\ln(k)$  versus  $1/T$ , de l'équation d'Arrhenius et le facteur de fréquence.

Le modèle d'Arrhenius a été appliqué au changement de l'indice de traction des papiers. La corrélation entre  $\ln(k_a)$  et  $1/T$ , illustrée dans la figure 4-13, montrent une relation linéaire entre ces paramètres pour les papiers Kraft et TUK. La variation observée de  $k_a$  pour la cinétique de changement d'indice de traction est liée à l'écart type élevé observé dans la mesure de l'indice de traction. Les résultats confirment le concept selon lequel une seule réaction domine principalement le vieillissement de la cellulose et donc, la réduction de l'indice de traction dans le temps.

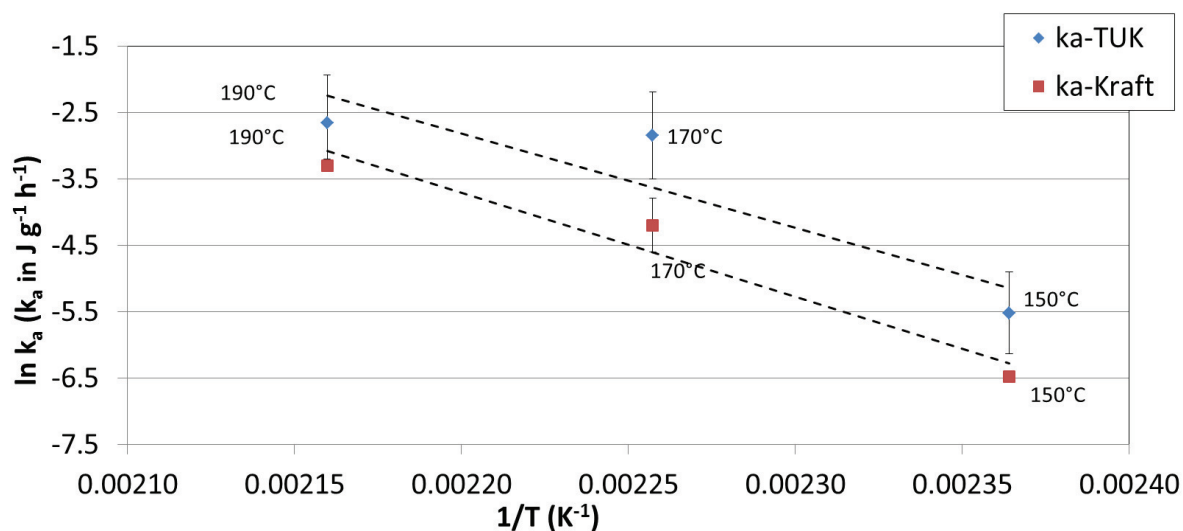


Figure 4-13  $k_a$  pour les papiers Kraft et TUK pour le changement de l'indice de traction.

Le modèle a été appliqué aux données expérimentales. En utilisant ces résultats et le modèle d'Arrhenius, les valeurs d'énergie d'activation de chaque réaction ont été calculées pour les trois paramètres : dépolymérisation de la cellulose, génération de méthanol et changement des propriétés mécaniques. Les valeurs d'énergie d'activation sont indiquées dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1 Énergie d'activation et facteur de fréquence pour le changement d'indice de traction, dépolymérisation de la cellulose et formation de méthanol

Type de papier	Plage de T (C°) couverte par régression linéaire	Changement de l'indice de traction			Depolymérisation			Formation de méthanol		
		r <sup>2</sup>	Energie d'activation (E <sub>a</sub> ) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Facteur de fréquence (ln A <sub>0</sub> )	r <sup>2</sup>	Energie d'activation (E <sub>a</sub> ) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Facteur de fréquence (ln A <sub>0</sub> )	r <sup>2</sup>	Energie d'activation (E <sub>a</sub> ) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Facteur de fréquence (ln A <sub>0</sub> )
<b>Kraft</b>										
k <sub>a</sub>	150-190	0.95	130.2± 29.1	30.7± 7.9	0.99	113.7± 17.5	26.7± 4.7	0.94	95.9± 31.6	21.8± 8.6
n <sup>o</sup> <sub>c</sub> k <sub>c</sub>	150-190	0.91	101.9± 30.4	22.2± 8.2	0.95	124.7± 30.0	28.8± 8.1	0.96	126.3± 20.8	28.7± 5.6
<b>TUK</b>										
k <sub>a</sub>	150-190	0.82	117.9± 55.2	28.3± 15.0	0.96	179.8± 5.4	45.7± 14.9	0.96	130.3± 35.5	31.0± 9.6
n <sup>o</sup> <sub>c</sub> k <sub>c</sub>	150-190	0.98	142.0± 2.5	32.2± 0.7	0.96	172.6± 10.5	41.5± 2.8	0.96	102.1± 7.5	22.1± 2.0

Afin d'assurer l'applicabilité de ce modèle, les valeurs d'énergie d'activation obtenues en utilisant ce modèle pour la dépolymérisation et la formation de méthanol ont été comparées aux valeurs rapportées dans la littérature. Les valeurs d'énergie d'activation rapportées dans cette étude et les études précédentes sont présentées dans le tableau récapitulatif 4-2.

La comparaison des valeurs des énergies d'activation de la dépolymérisation de la cellulose montre que les valeurs résultantes sont dans le même ordre de grandeur. Une comparaison similaire a été effectuée avec les valeurs des énergies d'activation pour la formation de méthanol. De nouveau, les valeurs obtenues sont également du même ordre de grandeur.

Les valeurs d'énergies d'activation pour la variation de l'indice de traction, obtenue dans cette étude, sont dans un ordre de grandeur tout à fait comparable à celles obtenues pour la dépolymérisation et la formation de méthanol. Cependant, des écarts-types élevés sont observés pour les résultats des énergies d'activation dans cette étude. Cela peut être expliqué par le fait que les ratios papier/huile sont différents selon la température et le type de papier. Pour cette raison, les mesures des traceurs chimiques ont été normalisées en utilisant le grammage du papier afin de minimiser cette différence. De plus, dans le cas de l'énergie d'activation de l'indice de traction, ces valeurs présentent une source supplémentaire d'incertitude et de variabilité. En raison du fait que les écarts-types des valeurs mesurées des indices de traction (Figure 4-8) sont plus élevés par rapport à l'écart-type de la concentration de méthanol ou degré de polymérisation. Tel que mentionné précédemment, le papier n'est pas un matériau homogène.

Tableau 4-2 Comparaison des énergies d'activation pour la dépolymérisation de la cellulose, la formation de méthanol et le changement d'indice de traction

	<i>Dépolymérisation</i>		<i>Formation de méthanol</i>		<i>Indice de traction</i>	
<i>Références bibliographiques</i>	<i>Énergie d'activation (E<sub>a</sub>) (kJ mol<sup>-1</sup>)</i>		<i>Énergie d'activation (E<sub>a</sub>) (kJ mol<sup>-1</sup>)</i>		<i>Énergie d'activation (E<sub>a</sub>) (kJ mol<sup>-1</sup>)</i>	
	<b>Kraft</b>	<b>TUK</b>	<b>Kraft</b>	<b>TUK</b>	<b>Kraft</b>	<b>TUK</b>
<b>Cette étude: Arroyo et coll. [141]</b>	113±17	179±5	95±31	130±35	130±29	117±55
<b>Lundgaard et coll. [36]</b>	114	110				
<b>Emsley et Stevens [146]</b>	111±6					
<b>Jalbert et coll. [105]</b>	116±8	148±14	100±9	133±11		

Cependant, même s'il faut considérer cette variation avec prudence, ces résultats soutiennent l'hypothèse que les trois réactions sont intrinsèquement et physiquement liées.

Le mécanisme de l'hydrolyse acide brise aléatoirement les liaisons 1,4 -β-glycosidiques, produisant ainsi la dépolymérisation et la production de méthanol, tandis que la dépolymérisation commence en même temps qu'une chaîne de réactions qui elles entraînent une dégradation des propriétés mécaniques du papier.

Quoique les résultats aient été obtenus à des températures de vieillissement élevées, il est possible de les extrapoler à des températures plus basses telles que les températures observées dans les transformateurs de puissance en service.

Cependant, les valeurs extrapolées des constantes de vitesse de réaction à plus basse température ne peuvent pas être appliquées directement à des transformateurs de puissance en service. Ceci est principalement dû aux simplifications faites dans les cellules de vieillissement utilisées dans cette étude et aux conditions de laboratoire.

#### 4.8 Conclusion

Les essais de vieillissement accélérés du complexe huile-papier ont été réalisés et étudiés dans des conditions contrôlées en laboratoire. La procédure de vieillissement a été effectuée de telle manière à simuler les conditions d'un transformateur de puissance. Les résultats montrent des

corrélations entre les propriétés mécaniques du papier, le degré de polymérisation et la concentration de méthanol dans l'huile. Deux types de papier ont été étudiés, le papier Kraft traditionnel et le papier Kraft thermiquement amélioré (TUK).

Trois principales corrélations ont été observées. La première corrélation correspond au nombre de scissions dans les chaînes de cellulose avec la concentration de méthanol dissous dans l'huile. La seconde est observée entre le nombre de scissions et les propriétés mécaniques des échantillons de papier, exprimés en indice de traction. Ces deux corrélations ont été observées précédemment dans la littérature et corroborées dans cette étude.

Finalement, la troisième et nouvelle corrélation trouvée dans cette étude est observée entre les propriétés mécaniques des échantillons de papier et la concentration de méthanol dans l'huile. Avec ces trois corrélations, il est possible de mieux comprendre le vieillissement des matériaux cellulose et plus précisément de mettre au point de nouveaux outils pratiques pour connaître l'état réel du papier à l'intérieur d'un transformateur par cette analyse indirecte des propriétés mécaniques du papier.

Des corrélations entre l'indice de résistance à la traction ( $T_{idx}$ ) et la concentration de méthanol ont été montrées dans cette étude. Ces corrélations dépendent du type de papier imprégné dans l'huile Luminol. Ceci est dû au fait que la génération et la partition du méthanol sont différentes selon le type de papier : papier Kraft ou papier TUK. Donc, deux corrélations entre l'indice de traction et le méthanol ont été générées selon le type de papier. En outre, la plus grande variabilité des valeurs mesurées par l'indice de traction signifie que même lorsque la corrélation est quasi linéaire, une concentration du méthanol n'est pas associée à une valeur unique d'indice de traction. Au lieu de cela, elle est associée à une plage des valeurs d'indice de traction.

La dépolymérisation de la cellulose, la génération de méthanol ainsi que le changement de la résistance mécanique du papier ont été modélisés de manière adéquate en utilisant l'équation modifiée de Calvini. L'influence de la température de vieillissement sur la dépolymérisation, le méthanol et l'indice de traction a été observée et modélisée en utilisant le modèle d'Arrhenius avec

des résultats satisfaisants. Les énergies d'activation des trois réactions étudiées sont d'un ordre de grandeur similaire, ce qui supporte l'hypothèse selon laquelle ces trois paramètres sont directement et physiquement liés.



## **5 ÉTUDE SUR LA COMPARAISON D'UN ESTER SYNTHÉTIQUE AVEC L'HUILE LUMINOL SUR LE VIEILLISSEMENT DES PAPIERS KRAFT ET TUK**

### **5.1 Introduction**

Cette étude est essentiellement basée sur les conclusions et les résultats de l'article scientifique « Aging Characterization of Electrical Insulation Papers Impregnated with Synthetic Ester and Mineral Oil: Correlations Between Mechanical Properties, Depolymerization and Some Chemical Markers. O. H. Arroyo, I. Fofana, J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, S.Gagnon et M. Ryadi » L'article suivant a été accepté pour publication à IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, novembre 2016.

L'accélération du vieillissement des papiers (types Kraft et TUK) en esters naturels et synthétiques a été étudiée à des températures élevées comprises entre 120 et 180 °C [81, 92, 147-153]. Ces études ont montré que pendant le vieillissement du papier imprégné d'esters naturels, la dépolymérisation de la cellulose est plus lente, ce qui signifie une meilleure stabilité thermique du papier par rapport à l'huile minérale [81, 92, 147-149, 152, 154].

Les esters forment différents types d'acides gras libres et de poids moléculaires élevés (HMW) par l'hydrolyse avec l'eau dissoute et donc, consomment une partie de l'eau disponible. Les acides HMW ont plus d'affinité à rester dans la matrice d'esters que dans le papier. Cependant, ces acides réagissent avec la cellulose. Certains groupes réactifs d'hydroxyles de la cellulose sont estérifiés par des réactions de transestérification [26, 75, 90, 152], ce qui produit de la cellulose stable en protégeant les chaînes de cellulose de l'hydrolyse [91]. En même temps, plus d'eau migre par diffusion à partir du papier pour compenser l'eau consommée par hydrolyse, établissant ainsi un nouvel équilibre papier/ester [65, 90]. Avec moins d'eau disponible, la concentration d'acides carboxyliques diminue, et l'hydrolyse acide est ainsi ralentie [58].

Une bonne affinité des esters pour l'eau a été notée (20 à 30 fois plus que les huiles minérales). Une partie de l'eau créée à l'intérieur de la cellulose par les mécanismes de vieillissement se déplace, via la diffusion d'eau, vers l'ester ce qui procurerait un certain séchage du papier [90, 91], permettant ainsi de réduire l'eau disponible pour les réactions d'hydrolyse acide dans le papier. Cette réaction améliore les performances du complexe papier-huile en ralentissant le vieillissement de la cellulose [57, 75, 90, 94, 116, 155, 156]. Les esters naturels favorisent également la formation des liens d'hydrogène dans la cellulose [26, 90]. Pour cette raison, la dégradation thermique du papier est plus lente par un facteur de 5-8 fois par rapport à l'utilisation de l'huile minérale.

Dans ce chapitre, on étudie l'impact d'un ester synthétique, Midel 7131, sur le vieillissement accéléré de la cellulose et on le compare avec une huile minérale semi-synthétique (Luminol).

## **5.2 Matériaux et techniques utilisées**

Deux fluides ont été utilisés comme milieux d'imprégnation des échantillons de papier pendant le vieillissement accéléré. Le premier, l'huile minérale synthétique isoparaffinique inhibée (Luminol TRi de Petro-Canada). Ce fluide est très stable à l'oxydation et produit moins d'acides que l'huile minérale ordinaire. Le deuxième fluide est l'ester synthétique (Midel 7131 de M&I Materials Ltd). Ce dernier est un ester pentaérythritol-tétrasynthétique à base d'un squelette de glycérol avec quatre chaînes d'acides. Les propriétés de ces deux fluides sont présentées dans le tableau 3-1 dans le chapitre 3.

Deux types de papier isolants ont été sélectionnés : le papier Kraft traditionnel, Munsjö (Kraft) et un papier thermiquement amélioré de type Insuldur, Rotherm (TUK). Les caractéristiques des papiers ont déjà été présentées dans le chapitre 3.

Des cellules de vieillissement de type IV en acier inoxydable scellées ont été utilisées avec la répartition de masse suivante : 1,85 g de papier Kraft traditionnel ou 2,7 g de papier TUK, préparé en 13 bandes de 25,4 mm de largeur et une longueur 130 mm. Des portes-échantillons en cuivre pesant 55 g et 260 ml de fluide isolant; 216 g de l'huile Luminol ou 252 g de l'huile Midel ont

été utilisés. La teneur initiale en eau dans le papier a été évaluée, donnant les résultats suivants : 1,24 % pour le Kraft traditionnel et 0,95 % pour le TUK. Le conditionnement des matériaux a été réalisé selon les conditions présentées en détail dans le chapitre 3.

Les ratios papier/ huile p/p s'établissent comme suit : Kraft et TUK dans l'huile Midel, les valeurs étaient respectivement de 1/136 et 1/93 et Kraft et TUK dans l'huile Luminol, les valeurs étaient respectivement de 1/117 et 1/80.

Les cellules de vieillissement de type IV en acier inoxydable ont été placées dans des fours à air pulsé à 150 °C. À des moments spécifiques, les cellules ont été retirées pour analyse. Une fois ouvertes, les cellules n'étaient pas retournées au four. Les échantillons de papier ont été déshuilés avec de l'hexane, puis conditionnés sous une hotte de laboratoire à température ambiante pendant au moins 48 heures. Les échantillons déshuilés ont ensuite été utilisés pour mesurer l'indice de traction. Après quoi, on a utilisé les restes des mêmes bandes de papier pour déterminer le degré de polymérisation ( $DP_v$ ).

La fin du vieillissement accéléré a été établie lorsque le degré de polymérisation de la cellulose a atteint la valeur de LODP « levelling-off degree of polymerization » de chaque type de papier. Cependant, en raison d'une réaction lente de dépolymérisation observée pour les papiers imprégnés dans l'huile Midel, le vieillissement accéléré a été arrêté à une valeur de  $DP_v$  supérieure à la valeur moyenne du LODP.

Les analyses et les mesures suivantes ont été effectuées : analyse des traceurs chimiques (méthanol, éthanol, 2-FAL, et furane), la mesure de l'acidité totale et de la teneur en eau du fluide, la mesure de l'Indice de traction ( $Tidx$ ) des papiers et la mesure du degré de polymérisation moyen viscosimétrique de la cellulose ( $DP_v$ ). Les détails des procédures d'analyses et de mesures effectuées sont décrits au chapitre 3.

### 5.3 Comparaison du taux de dépolymérisation de la cellulose imprégnée de l'huile

#### Luminol, de l'huile Midel 7131 et des huiles minérales

Des papiers Kraft (Clupak-HD75) imprégnés dans une huile minérale ordinaire de type naphtélique Nynas Nytro 10CX (Nynas) et des papiers TUK (Densiflex-22HCC) dans une huile minérale ordinaire paraffinique Shell Diala S (Diala) ont été vieillis sous une atmosphère d'air et d'azote respectivement dans ampoules en verre scellées à 150 °C. Les ratios papier/ huile poids-volume s'établissent comme suit : Kraft dans la Nynas (1/20) et TUK dans la Diala (1/40). Cette étude[105] a été présentée par Jalbert et ses collaborateurs en 2015. À titre de comparaison dans cette section (uniquement dans la section 5.3), les résultats de la dépolymérisation des papiers Kraft et TUK dans les huiles Nynas et Diala de l'étude de Jalbert ont été utilisés dans la figure 5-1.

La dépolymérisation de la cellulose de deux papiers, Kraft et TUK, imprégnée dans les fluides Luminol, Midel, Nynas et Diala pendant le vieillissement, est résumée dans la figure 5-1.

La dépolymérisation de la cellulose a été rapide dans tous les cas, dans la première partie de la courbe, approximativement pendant les 2000 premières heures. La deuxième partie des courbes sont des plateaux où les taux de dépolymérisation sont très lents.

Dans tous les cas, le papier TUK présentait un taux de dépolymérisation plus faible par rapport au papier Kraft, en raison de l'addition d'additifs stabilisant dans le papier TUK, qui neutralisent l'acidité en réagissant avec les molécules d'eau. Ce qui ralentit l'action du mécanisme de l'hydrolyse acide. Aussi, la dépolymérisation dans les papiers TUK est très similaire pendant les 1000 premières heures, quel que soit le type de fluide utilisé pour l'imprégnation. Cela signifie que pour les papiers TUK, la matrice d'huile n'a pas eu d'effet direct sur le vieillissement de la cellulose. Cependant, dans le cas de TUK dans Diala, l'atmosphère d'azote est une aide supplémentaire pour ralentir le taux de dépolymérisation.

Dans le cas du papier Kraft, la dépolymérisation dans les huiles Luminol et Midel était semblable jusqu'à un certain point (1200 heures). À partir de ce point, la dépolymérisation dans l'huile Midel était plus lente que dans l'huile Luminol pour le reste du vieillissement. Dans le cas de

l'huile Nynas, la dépolymérisation était très rapide en comparaison des autres fluides pendant toutes les étapes du vieillissement.

En observant le comportement des échantillons de papiers Kraft et TUK dans l'huile Midel, il a été noté que le niveau de dépolymérisation était similaire dans la dernière partie du vieillissement. Ceci démontre que l'effet d'additifs stabilisants azotés est limité dans le cas de l'imprégnation dans l'huile Midel. Notons que dans le cas du vieillissement dans l'huile Midel, on a dépassé les 8000 heures sans atteindre le LODP. Par conséquent, l'ester synthétique s'est montré avantageux par rapport aux autres fluides pour ralentir la dépolymérisation de la cellulose dans papier Kraft et TUK.

En comparant la dépolymérisation des papiers Kraft dans l'huile Luminol et une huile minérale ordinaire (Nynas), nous avons remarqué que l'huile Luminol, avec sa grande stabilité à l'oxydation, a montré une grande amélioration par rapport au cas de l'huile minérale Nynas. Aussi, dans la comparaison de la dépolymérisation du papier TUK dans les huiles Luminol et Diala, les deux ont montré une réponse similaire pendant le vieillissement. Cependant, nous devons nuancer les résultats de cette comparaison. Dans le cas de l'étude de Jalbert, les papiers utilisés, même s'ils sont des papiers Kraft et TUK, il existe des différences dans la composition, le grammage et la fabrication avec les papiers utilisés dans cette étude. En outre, le type de cellule de vieillissement, l'atmosphère utilisée et le rapport papier/huile sont différents des conditions de cette étude. Ainsi, il est possible que, à des conditions équivalentes, une nouvelle comparaison montre des résultats différents.

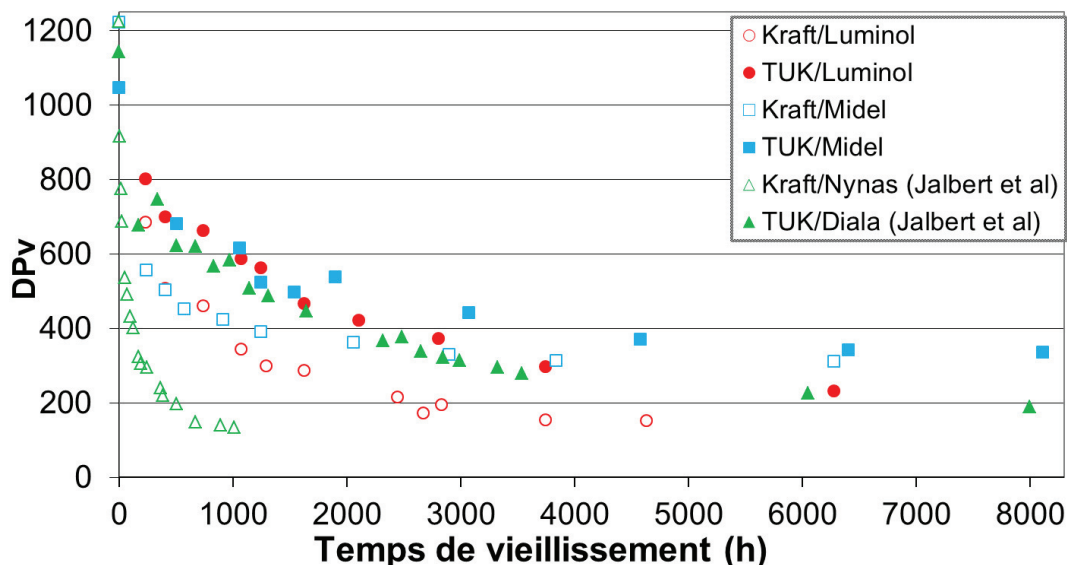


Figure 5-1 Dépolymérisation de papiers Kraft et TUK imprégnés de fluides Luminol, Midel et Nynas à 150 °C.

#### 5.4 Influence de l'ester synthétique sur les propriétés mécaniques du papier

L'indice de traction (Figure 5-2) présente deux parties au cours du vieillissement comme observé pour la dépolymérisation. Dans une première partie, le taux de dégradation d'indice de traction est élevé dans les deux fluides. Cette dégradation rapide est liée à un accès plus facile aux zones amorphes de la cellulose. Cependant, dans les deux cas, l'addition d'additifs dans le papier TUK ralentit la dégradation de propriétés mécaniques par rapport au papier Kraft traditionnel. Au cours de cette expérience de laboratoire, la performance mécanique des papiers imprégnés dans l'huile Midel était meilleure que dans le cas de l'huile Luminol. Dans certains cas, la différence était de 15 % entre les deux fluides. Pour ce qui est des résultats des propriétés mécaniques, l'huile Midel présente un avantage sur l'huile Luminol comme fluide isolant potentiel des transformateurs de puissance.

De plus, on a constaté qu'à la fin de l'expérience, aucun des papiers TUK n'a atteint les 20 % de l'indice de traction initial, même après plus de 6000 et 8000 heures respectivement. Dans

le cas du papier TUK dans l'huile Midel après 8000 heures de vieillissement, l'indice de traction représentait 43 % de l'indice initial.

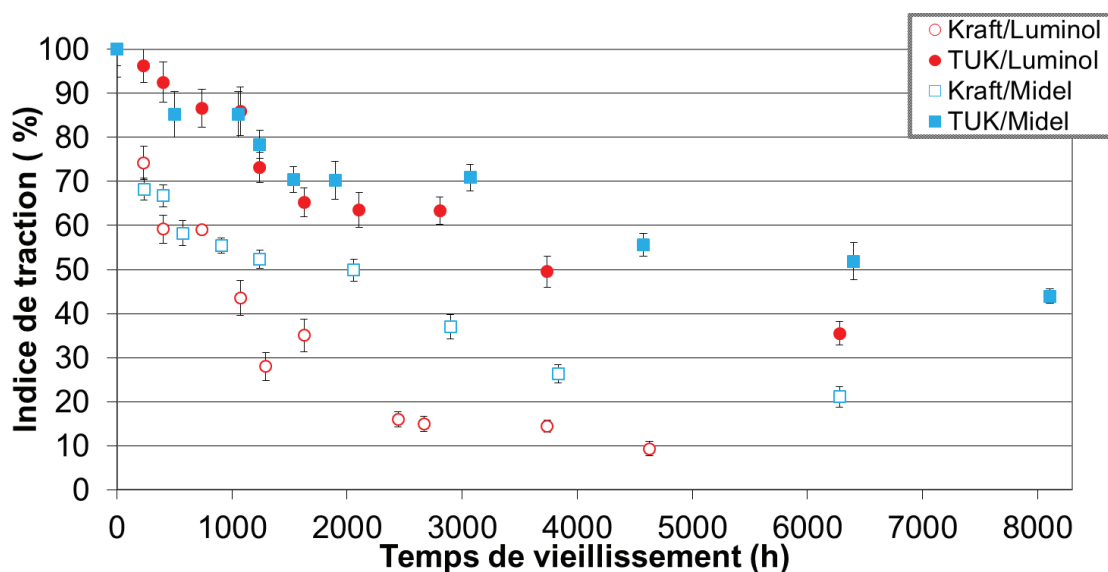


Figure 5-2 Évolution de l'indice de traction avec le temps de vieillissement à 150 °C.

## 5.5 Corrélation entre la dépolymérisation et les propriétés mécaniques

Les valeurs de degré de polymérisation et d'indice de traction ont été corrélées pour donner la courbe maîtresse représentée sur la figure 5-3. Il est clair que les deux paramètres sont intimement reliés comme il a été montré et prouvé pour différents types de papier et de températures au chapitre 4. Cependant, dans cette étude, la corrélation peut être étendue pour affirmer que la corrélation est également indépendante du type de fluide utilisé pour imprégner les échantillons de papier.

Telle qu'observée au chapitre quatre, la corrélation entre ces deux paramètres présentait deux parties dans la courbe. Dans la première partie de cette courbe, le degré de polymérisation diminue avec une réduction minimale de l'indice de traction du papier. Ceci est en accord avec la dépolymérisation rapide, dans les structures amorphes principalement, observé initialement pour les deux types de papier et de fluides. Cette dépolymérisation se produit pendant la dégradation initiale de propriétés mécaniques qui est rapide dans cette étape, mais plus lente que la dépolymérisation dans la même période de temps. La résistance à la traction du papier dépend

directement de la dépolymérisation de la cellulose et d'autres facteurs tels que la résistance de liaison entre les fibres de cellulose et la résistance individuelle des fibres et microfibrilles. Cette première partie se produit relativement vite au cours des premières 1000 heures de vieillissement par rapport à la durée totale qui peut atteindre 8000 heures.

Dans la deuxième partie de la courbe maîtresse, une corrélation linéaire est établie entre le degré de polymérisation et l'indice de traction. À ce niveau de vieillissement, la plupart des régions amorphes sont déjà dégradées et l'augmentation du nombre de scissions dans les chaînes de cellulose a un impact direct presque linéaire au niveau macro en diminuant la résistance du papier.

En somme, la courbe maîtresse indique que la relation entre les propriétés mécaniques et le degré de polymérisation est également indépendante du type de fluide, du type de papier et de la température de vieillissement. Cependant, les effets du vieillissement sur la cellulose se manifestent plus lentement avec la combinaison de papier TUK et de l'ester Midel par rapport aux autres combinaisons de fluides et de papier.

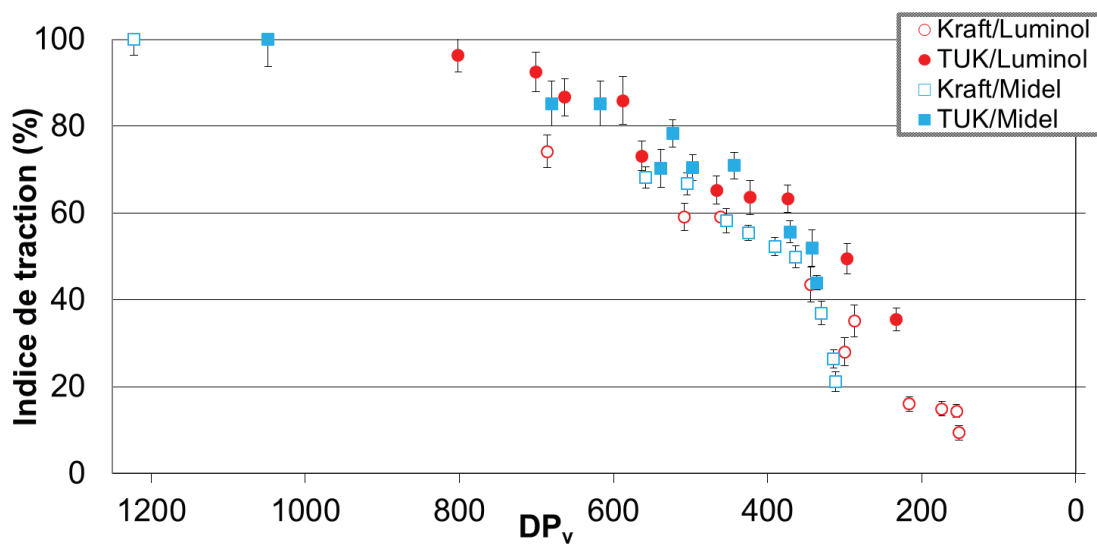


Figure 5-3 Corrélation entre l'indice de traction et la dépolymérisation de la cellulose.



## 5.6 Évolution de la teneur en eau et acidité dans les huiles Midel et Luminol

En observant la figure 5-4, il est clair que la teneur en eau initiale dissoute dans l'huile Midel est très élevée par rapport à la teneur en eau dans l'huile Luminol et cela, pour les deux types de papier.

L'eau libre est considérée comme l'ennemi numéro un pour le fonctionnement adéquat du système d'isolation des transformateurs de puissance. Il semblerait que l'huile Midel serait l'option la moins avantageuse dans un transformateur sur la base de cette information. Cependant, bien que la quantité absolue d'eau soit supérieure dans l'huile Midel, sa teneur relative en eau est inférieure à celle du Luminol.

La teneur relative en eau est définie comme la teneur en eau dissoute divisée par celle de la limite de saturation à une température spécifique, et multipliée par 100 [68]. Par exemple, les limites de saturation en eau à 20 °C pour les huiles Midel et Luminol sont respectivement de 2700 et 100 ppm. Par conséquent, l'huile Midel a atteint moins de 5 % de sa limite de saturation en eau, ce qui est une situation loin de la formation d'eau libre. Dans le cas de l'huile Luminol, elle a déjà atteint 17 % de la limite de saturation. Par conséquent, grâce à une limite plus élevée de saturation en eau, l'huile Midel apparaît être plus appropriée que l'huile Luminol en tant que fluide diélectrique dans ces conditions spécifiques. Cependant, dans des autres conditions, telles qu'une teneur relative en eau similaire dans les deux fluides, ils devraient avoir des propriétés diélectriques similaires, par exemple : la tension de claquage [139] ou même de meilleures valeurs pour l'huile minérale dans des fluides propres [68, 139]. Ainsi, les conditions de la mesure sont importantes pour effectuer une bonne comparaison entre ces fluides.

Le comportement de la teneur en eau au cours du vieillissement est également différent. Dans l'huile Luminol, l'augmentation est lente et graduelle. Dans le cas de l'huile Midel, il y a un grand incrément pendant les 500 premières heures approximativement. Ensuite, la teneur en eau descend drastiquement puis atteint un plateau pour le reste du vieillissement. Ce comportement dans l'huile Midel s'explique par le fait qu'une partie de l'eau générée par le vieillissement de la cellulose est consommée par hydrolyse pour produire des acides gras libres et de poids

moléculaire élevé (HMW) [65]. Pour compenser cette perte dans l'équilibre papier/ester, plus d'eau sera extraite du papier, et séchant ce dernier par la même occasion.

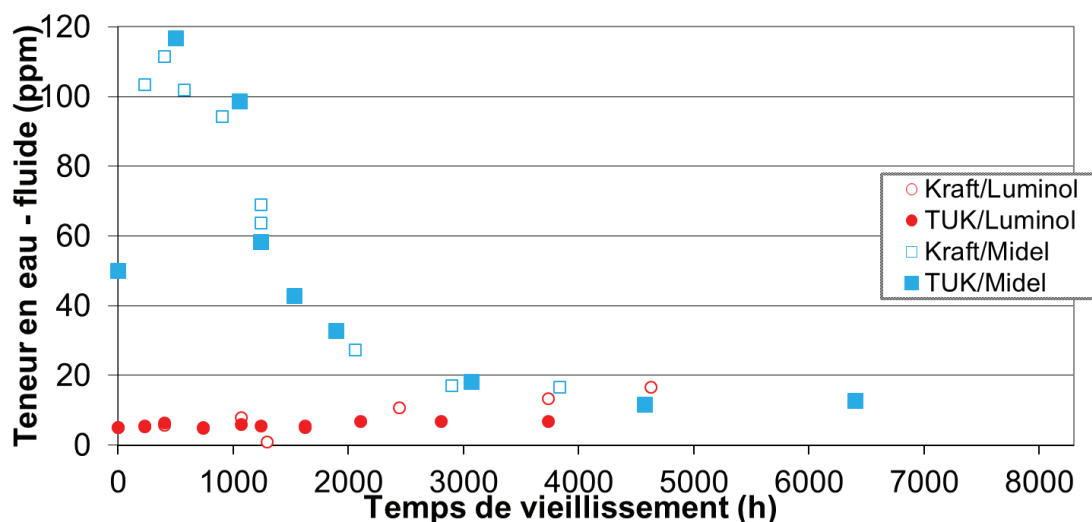


Figure 5-4 Teneur en eau dissoute dans les fluides au cours du vieillissement.

Un comportement différent de l'acidité totale au cours du vieillissement dans les deux fluides a été observé (Figure 5-5). Dans le cas de l'huile Luminol, l'acidité totale reste faible presque pendant tout le vieillissement avec une légère augmentation à la fin de l'expérience. L'huile Luminol produit une faible quantité d'acides en raison de sa grande stabilité à l'oxydation.

Dans le cas de l'huile Midel, l'acidité totale augmente très rapidement. Les valeurs présentes sont très élevées, plusieurs fois supérieures aux concentrations obtenues dans l'huile Luminol. Il est possible que des valeurs d'acidité élevées corrodent les parties métalliques des transformateurs.

Si on observe l'évolution de la teneur en eau (Figure 5-4) et l'augmentation de la concentration de l'acidité (Figure 5-5) dans l'huile Midel, on constate que les deux paramètres présentent un comportement complémentaire. Avec la diminution de l'eau, la concentration d'acides augmente. Ce comportement correspond à la génération d'acides HMW par le mécanisme de l'hydrolyse.

La production élevée d'acides gras libres de poids moléculaire élevé est considérée comme bénigne pour la dépolymérisation de la cellulose [26, 75, 152]. En effet, les acides impliqués dans la rupture des liaisons glycosidiques dans la cellulose sont des acides de faible poids moléculaire (LMW).

La méthode réelle pour quantifier la concentration d'acides ne discrimine pas le type d'acide dissous dans le fluide. En conséquence, cette méthode n'est pas adéquate pour le cas des esters et ne l'est peut-être pas non plus, pour les huiles minérales.

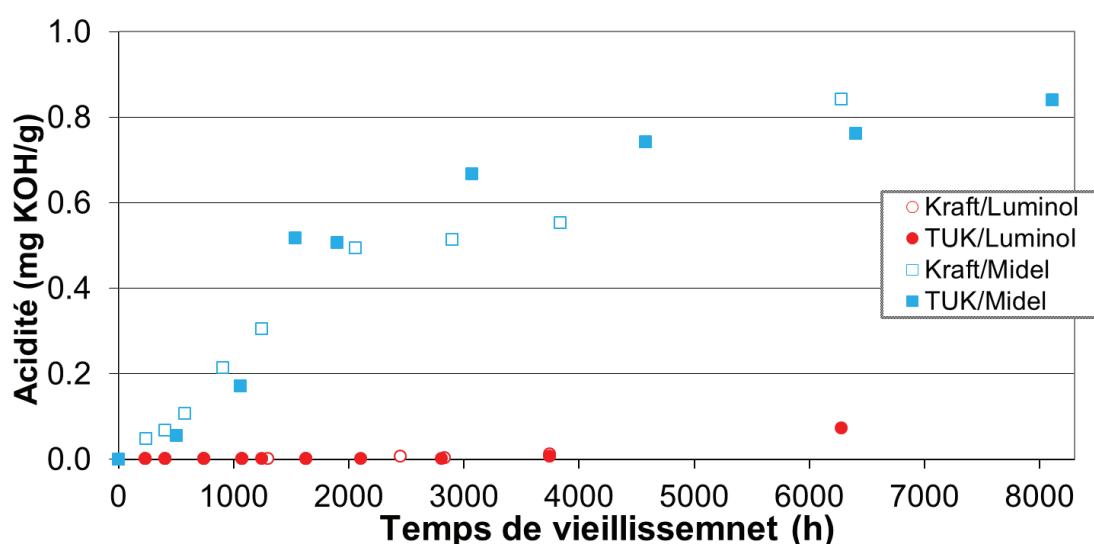


Figure 5-5 Acidité totale au cours du vieillissement.

## 5.7 Évolution des concentrations des traceurs chimiques dans les huiles Midel et Luminol

### 5.7.1 Méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )

L'évolution du méthanol dissous dans les deux fluides est présentée dans la figure 5-6. Les valeurs de la concentration en méthanol ont été normalisées par le grammage des papiers Kraft et TUK. Cette mathématique est nécessaire étant donné que pour un grammage plus élevé, la masse de cellulose est plus élevée alors, le nombre de liaisons glycosidiques disponible à briser augmente également.

Dans l'huile Luminol, la concentration de méthanol augmente quasi linéairement jusqu'à un certain point, pour atteindre un plateau le reste du vieillissement. La différence de concentration en

méthanol observée entre le papier TUK et le papier Kraft pourrait s'expliquer principalement par l'effet du phénomène de partition du méthanol, influencé par les additifs stabilisants ajoutés dans le papier TUK.

Dans l'huile Midel, l'évolution du méthanol était complètement différente de celle de l'huile Luminol. On a mesuré un accroissement initial de la concentration en méthanol pour les deux types de papiers pendant les 500 premières heures, puis une diminution progressive du méthanol au cours des 1500 heures suivantes, pour atteindre une valeur inférieure à la limite de détection de la méthode analytique (LDM) à 2000 heures pour les deux papiers. La concentration de méthanol est demeurée inférieure à la LDM pendant le reste du vieillissement. Le comportement du méthanol dans l'huile Midel est complexe et ne suit ni la dépolymérisation de la cellulose, ni la dégradation de résistance mécanique dans le papier. Toutefois, il est indépendant du type de papier.

Une erreur dans la méthodologie d'analyse pour la concentration du méthanol dans l'huile Midel a été écartée. Cela est dû au fait que la méthode utilisée a été testée avant avec différents échantillons d'huiles neuves d'ester synthétique (Midel 7131) et d'esters naturels (FR3), obtenant des résultats précis et reproductibles. Pour confirmer nos résultats, des échantillons d'huile ont été envoyés à un laboratoire d'analyse externe (Doble Materials Laboratory), et les résultats ont confirmé le comportement observé pour le méthanol dans les huiles Midel et Luminol.

Par conséquent, le phénomène qui s'est produit avec le méthanol dans l'huile Midel est possiblement produit par l'estérification du méthanol par des acides carboxyliques [157] à la température utilisée. Du méthanol a certainement été généré lors de la dépolymérisation de la cellulose, mais la méthode d'analyse actuelle ne permet pas de le quantifier adéquatement. Une des possibilités est que les molécules de méthanol pourraient être attirées par la matrice d'huile ester. Celle-ci a un caractère polaire élevé. La matrice de l'huile Midel est composée d'acides gras libres. Au cours du vieillissement, avec l'augmentation de l'acidité, la teneur en acides gras libres qui ont un caractère polaire augmente aussi. En conséquence, la polarité de la matrice de l'huile Midel augmente également. Cela signifie qu'il existe une plus grande disponibilité de sites pour

l'attraction des forces intermoléculaires entre la matrice de l'huile Midel et les molécules de méthanol.

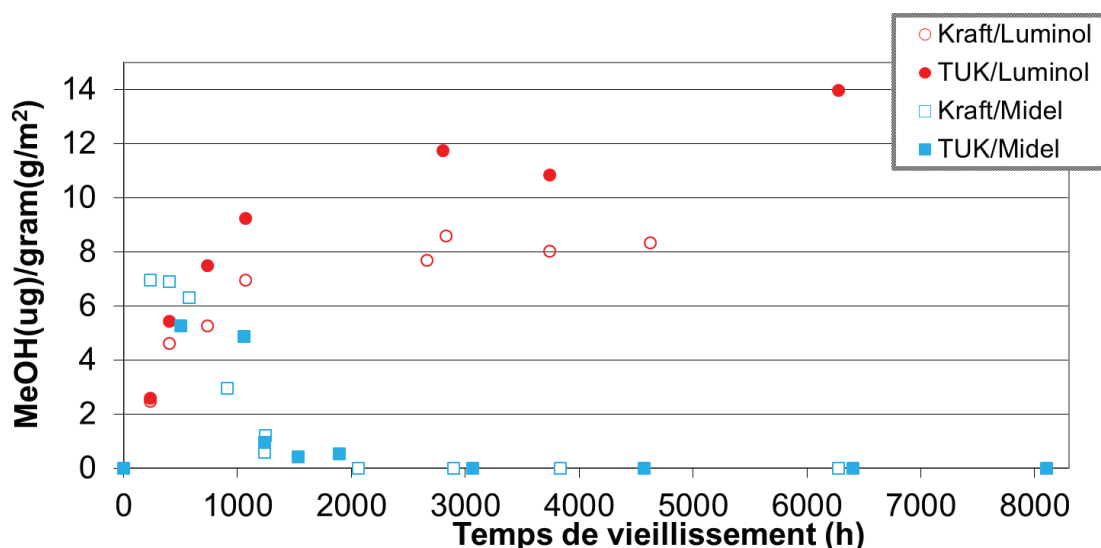


Figure 5-6 Évolution des concentrations de méthanol.

### 5.7.2 Éthanol ( $C_2H_6O$ )

La concentration d'éthanol dans les huiles Luminol et Midel a également été mesurée au cours du vieillissement (Figure 5-7).

Dans l'huile Luminol, la concentration en éthanol augmente presque linéairement au cours du vieillissement. Sauf pour deux points à (1072 heures) hors de tendance. Ceci est possible à cause d'un accroissement inhabituel dans la dégradation du papier dans les deux échantillons. Ce comportement a été précédemment observé (chapitre 4) et la concentration d'éthanol dépend directement de la température de vieillissement.

Cependant, dans le cas de l'huile Midel, la concentration d'éthanol était nulle ou inférieure à la limite de détection de la méthode analytique, sauf pour un point au début de l'essai. Il est possible que les mêmes effets de matrice qui inhibent la détection du méthanol aient également affecté la détermination de l'éthanol.

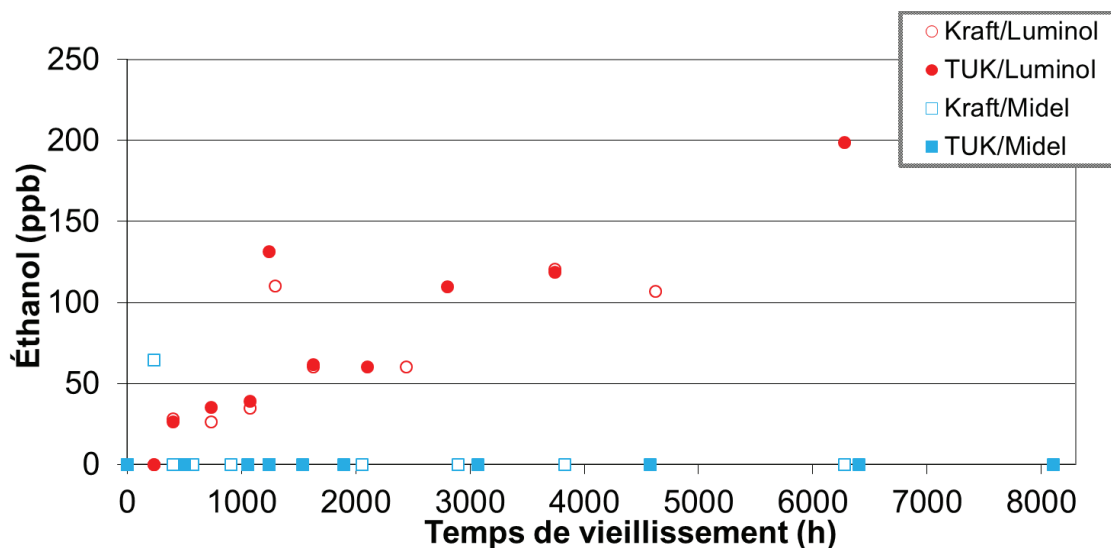


Figure 5-7 Évolution des concentrations d'éthanol.

### 5.7.3 Concentration de 2-Furaldéhyde (2-FAL) ( $C_5H_4O_2$ )

L'analyse de 2-Furaldéhyde (2-FAL) a été effectuée pour le papier Kraft imprégné avec l'huile Luminol et l'huile Midel (Figure 5-8). Dans le cas du papier TUK, l'analyse n'a pas été réalisée en raison du manque de sensibilité, très bien connu, du 2-FAL dans le vieillissement des papiers TUK [40].

Dans le cas de l'huile Luminol, le 2-FAL n'a été observé que pendant les premières 700 heures de vieillissement. Après ce point, les valeurs enregistrées étaient très faibles ou inférieures à la limite de détection de l'appareil. En plus, les faibles concentrations observées (<75 ppb) n'ont pas augmenté avec la dépolymérisation de la cellulose. L'explication de ce comportement pourrait provenir du fait que la molécule 2-Furaldéhyde est instable à la température où nous avons fait nos expériences, soit 150 °C.

L'analyse de 2-FAL dans l'huile Midel de quatre échantillons a été réalisée par un laboratoire externe (Doble Materials Laboratory) et les résultats ont montré des concentrations faibles de 2-FAL (<60 ppb). Comme observées dans l'huile Luminol, les concentrations de 2-FAL dans l'huile Midel, étaient irrégulières et ne suivaient pas la dépolymérisation de la cellulose.

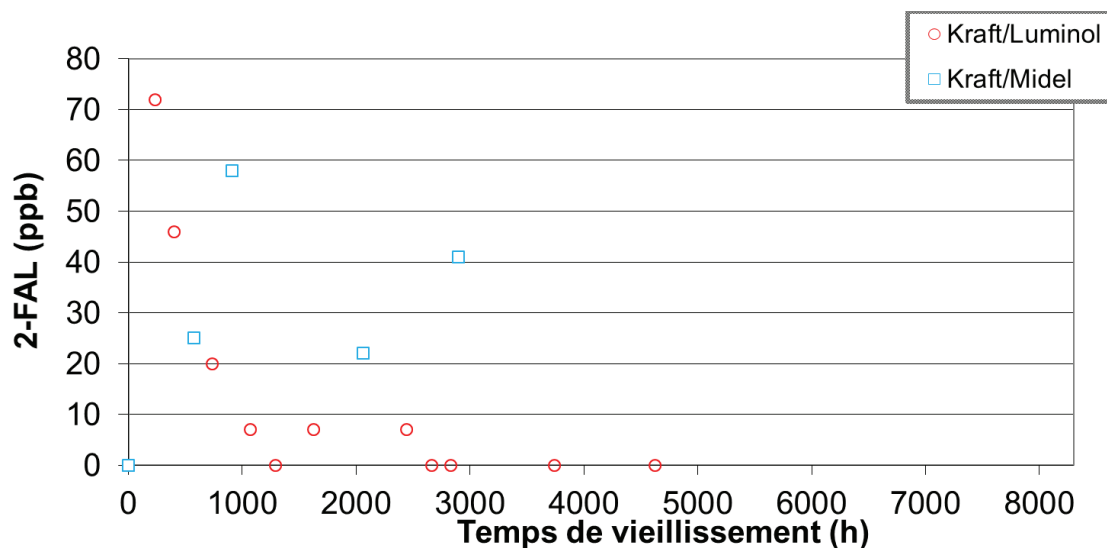


Figure 5-8 Évolution des concentrations de 2-FAL.

#### 5.7.4 Concentration de Furane (Furfuranne) ( $C_4H_4O$ )

Comme aucun des traceurs chimiques, méthanol, éthanol et 2-FAL, n'ont été en mesure de suivre la dépolymérisation de la cellulose dans l'ester synthétique, on a décidé d'étudier et d'analyser un potentiel traceur chimique, compatible avec l'ester synthétique étudié.

La molécule de furane a été observée lors de l'analyse chromatographique du méthanol et de l'éthanol dissous dans les huiles Luminol et Midel et pour les deux types de papiers.

Le furane est un composé organique aromatique hétérocyclique avec un cycle à cinq membres. Le furane est formé par pyrolyse à partir du saccharose et du glucose et d'autres précurseurs [158]. La molécule de furane est très volatile et très soluble dans les solvants organiques [158]. La molécule est aussi stable jusqu'à des températures entre 700 °C à 1000 °C [159].

La molécule de furane a déjà été détectée dans des études antérieures qui impliquaient un vieillissement accéléré du papier imprégné dans l'huile minérale, et dans des conditions de laboratoire [39, 126, 135, 136]. Le furane a également été trouvé lors de l'analyse d'huile de transformateurs de distribution et de puissance [135].

La concentration de furane montre un comportement quasi linéaire au cours du vieillissement pour les deux types de papier et de fluides (Figure 5-9). Cependant, contrairement au comportement observé du méthanol dissous dans l'huile Luminol pour chacun des papiers, la concentration du furane est plus élevée dans le cas du papier Kraft pour l'huile Luminol et l'huile Midel.

Dans la comparaison des deux types de fluides, la concentration de furane dans l'huile Midel est toujours plus élevée que dans l'huile Luminol, et la plus grande différence a été trouvée dans le cas des papiers Kraft. La différence dans la génération de furane pourrait s'expliquer par le phénomène de partition des traceurs chimiques qui a déjà été observé pour d'autres traceurs chimiques comme le méthanol et le 2-FAL [138]. Dans ce cas, la différence marquée dans la matrice, la composition des deux fluides et l'addition d'additifs stabilisant dans les papiers TUK peuvent expliquer la différence de résultats.

Même si l'on observe que le furane augmente avec le temps de vieillissement et avec la dépolymérisation de la cellulose, il n'est pas encore possible de déterminer si le furane provient de la rupture des liaisons glycosidiques. Surtout parce qu'il est plus probable que le furane soit produit par la décomposition d'un autre composé tel que le 2-FAL.

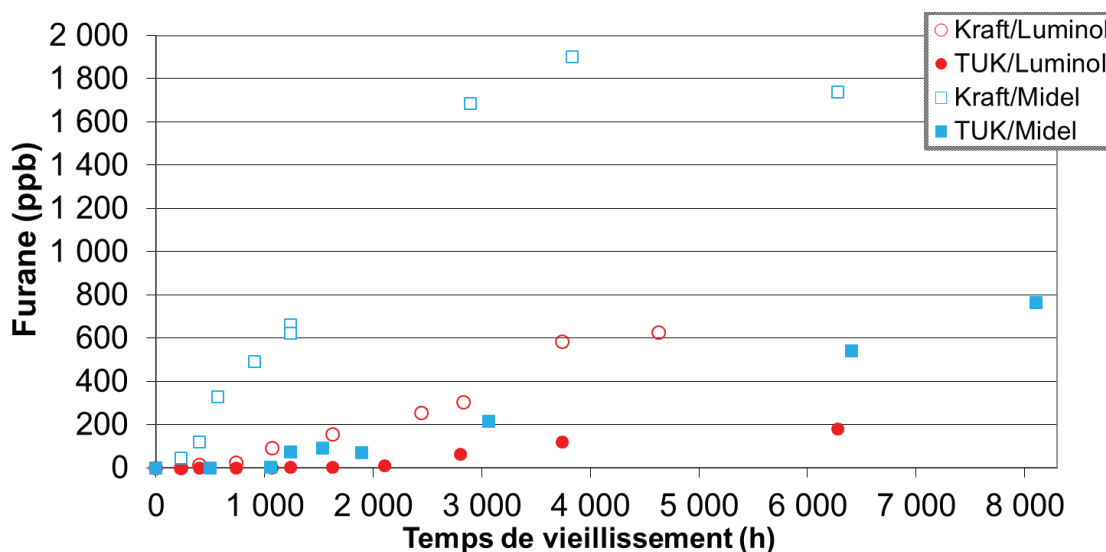


Figure 5-9 Évolution des concentrations de furane.



## 5.8 Corrélations entre la concentration de furane, l'indice de traction et le nombre de scissions

L'évolution de la concentration de furane a été corrélée avec la dépolymérisation de la cellulose en utilisant le nombre de scissions NS (Figure 5-10). La corrélation montre deux tendances, une pour l'huile Midel, et une autre pour l'huile Luminol. Les tendances semblent être indépendantes du type de papier. Cependant, la matrice des fluides joue un rôle important dans cette corrélation.

Dans le cas de l'huile Luminol, la tendance est quasi linéaire entre les deux paramètres, similairement au comportement observé pour le méthanol au chapitre 4. Cependant, dans le cas de l'huile Midel, le comportement est exponentiel, similaire au comportement observé dans la littérature pour le 2-FAL dans l'huile minérale avec le papier Kraft [126]. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les deux traceurs chimiques, furane et 2-FAL, ont un mécanisme similaire de formation et sans aucun lien avec les scissions de liaisons glycosidiques de la cellulose comme dans le cas du méthanol.

On note, cependant, que le furane est sensible à la dépolymérisation de la cellulose pour les papiers TUK, ce qui ne se produit pas pour le 2-FAL.

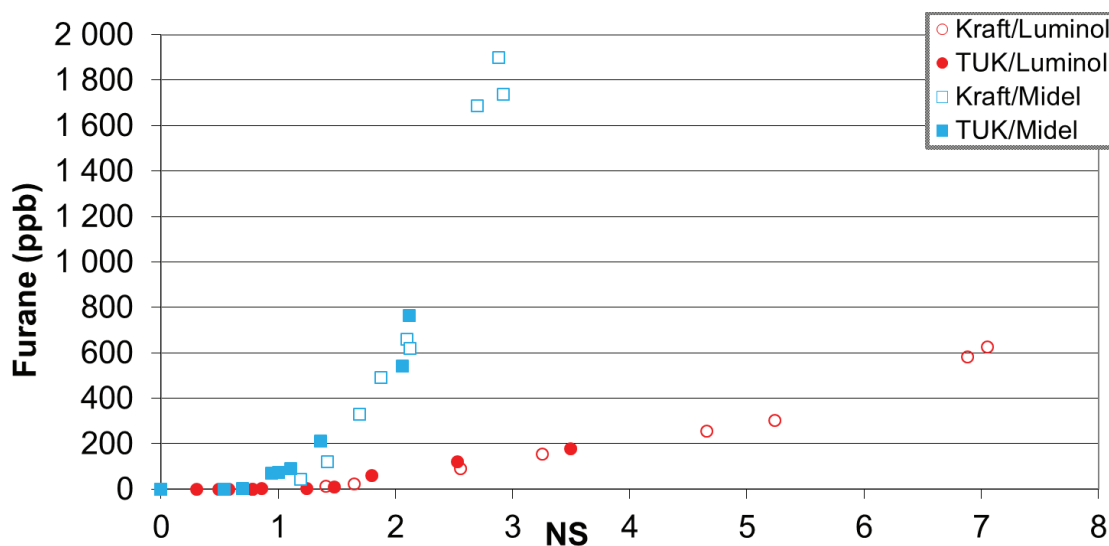


Figure 5-10 Corrélation entre la concentration du furane et le nombre de scissions (NS).

Une corrélation similaire entre la concentration du furane et l'indice de la résistance à la traction a été développée (Figure 5-11). Semblable à celle observée pour la corrélation avec le nombre de scissions, la corrélation entre les concentrations de furane et l'indice de traction semble dépendre uniquement du type de fluide, et non du type de papier. Encore une fois, la tendance dans le cas de l'huile Midel est quasi exponentielle tandis que celle de l'huile Luminol est quasi linéaire, bien que ce comportement soit attendu en raison de la corrélation quasi linéaire observée entre la dépolymérisation de la cellulose et l'indice de traction (chapitre 4).

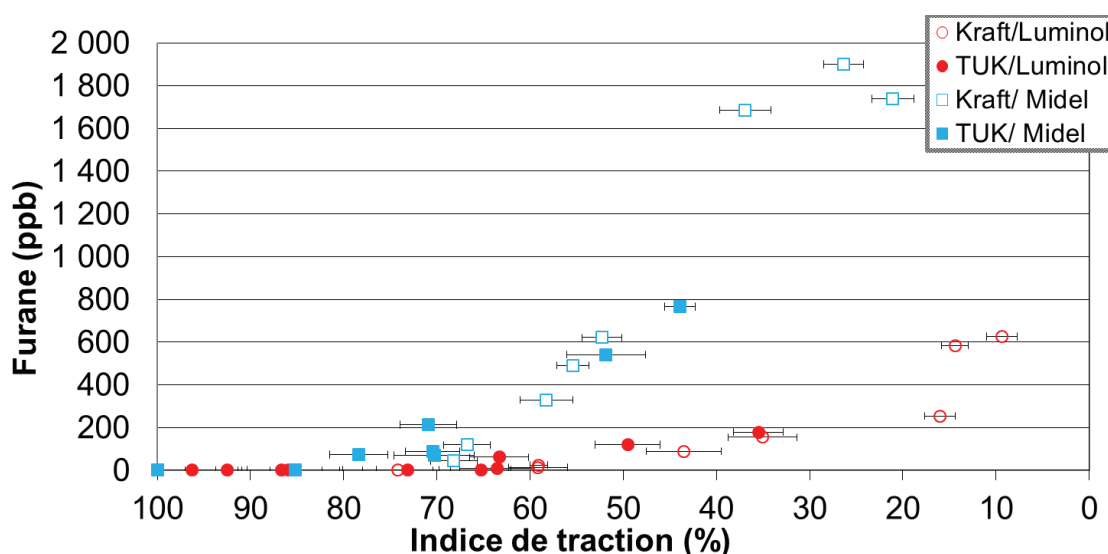


Figure 5-11 Corrélation entre la concentration du furane et l'indice de traction.

## 5.9 Conclusion

L'huile Midel a montré une meilleure performance pour ralentir la perte de propriétés mécaniques et le taux de dépolymérisation des papiers Kraft et TUK en comparaison aux autres fluides. Cependant, l'avantage de l'huile Midel est beaucoup moins important avec l'utilisation du papier TUK. En outre, la température utilisée est beaucoup plus élevée que la température dans des transformateurs de puissance. Par conséquent, il est possible que l'avantage de l'huile Midel soit plus bas à des températures plus basses.

Les résultats de la dépolymérisation des papiers TUK et Kraft montrent que l'utilisation d'huiles minérales ordinaires ne peut être rejetée en faveur de l'huile Luminol ou l'huile Midel. Sous

une atmosphère adéquate, l'azote dans ce cas, l'huile Diala a montré une performance similaire à celle de l'huile Luminol et presque semblable à celle de l'huile Midel. Cependant, comme il a été précédemment exprimé, il existe différentes conditions dans les deux études, cette étude et celle de Jalbert, que nous devons prendre en compte.

Le processus impliquant l'huile Midel pour réduire les effets de l'hydrolyse acide sur le vieillissement de la cellulose comprend l'extraction des molécules d'eau à partir de la cellulose pour former des acides gras libres. Ce processus « déshydrate » le papier, et augmente l'acidité du fluide par la forte augmentation des acides gras.

C'est la première fois que le furane est signalé comme un traceur chimique potentiel du vieillissement de la cellulose dans un ester synthétique et l'huile Luminol. Les corrélations présentées entre la concentration en furane, la dépolymérisation de la cellulose et l'indice de traction sont prometteuses en tant qu'outils potentiels pour la surveillance du vieillissement des papiers cellulosiques. Cependant, d'autres études doivent être menées pour étudier la stabilité de la molécule de furane et son mécanisme de génération et sa partition dans d'autres conditions, comme dans des unités de transformateurs et, éventuellement, d'autres types de fluides.

Dans le cas du méthanol et de l'éthanol en tant que traceurs chimiques du vieillissement de la cellulose, d'autres études sont nécessaires pour résoudre les complications qui ont émergé lors de l'analyse des alcools dans les esters.

La mesure de l'acidité totale ne fournit pas d'informations sur le type d'acides et leurs caractéristiques. Par conséquent, l'acidité totale n'est pas un bon indicateur du vieillissement des esters synthétique.

## **6 ÉTUDE SUR L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE DANS DES PAPIERS TUK SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA CELLULOSE**

### **6.1 Introduction**

Cette étude est essentiellement basée sur les conclusions et les résultats de l'article scientifique « "Assessing changes in thermally upgraded papers with different nitrogen contents under accelerated aging,". O. H. Arroyo-Fernández, I. Fofana, J. Jalbert, E. Rodriguez, L. B. Rodriguez, and M. Ryadi» publié à IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, [160].

Cette étude présente les résultats des échantillons de papier TUK avec différentes teneurs en azote (1,2, 2,6, et 4,4 % en poids) dans le cadre du vieillissement accéléré. Dans cette étude, il n'a pas été envisagé de comparer la performance des papiers TUK avec un papier Kraft avec 0 % d'azote. Le but de cette étude est d'obtenir une meilleure compréhension du vieillissement des papiers TUK, de comparer les performances mécaniques des différents papiers en fonction de leur teneur en azote et d'obtenir des corrélations entre la concentration de méthanol et la résistance à la traction du papier avec différentes teneurs en azote.

### **6.2 Matériaux et techniques utilisées**

Les matériaux suivants ont été utilisés pour préparer les échantillons à vieillir dans les cellules de vieillissement : l'huile Luminol TR-I, huile minérale synthétique isoparaffinique inhibée.

Les papiers Kraft microcrêpés thermiquement améliorés de type Insuldur fabriquée par WINCOR. L'addition d'additifs stabilisants a été réalisée à la dernière étape de la fabrication du papier pour produire des papiers avec des teneurs en azote différentes, mais à partir du même papier de base. Les conditions initiales des échantillons de papier sont résumées dans le tableau 3-2 dans le chapitre 3.

Des cellules de vieillissement (cellules de type IV) en acier inoxydable scellées ont été utilisées. À l'intérieur de chaque cellule, 13 bandes (largeur 25,4 mm et une longueur 130 mm) ont été placées sur un support de cuivre (55 g) qui lui, a été placé dans la cellule de vieillissement. La cellule a été remplie d'huile Luminol (216 g). Les ratios papier/ huile p/p s'établissent comme suit : papiers contenant 1,2 %, 2,6 % et 4,4 % d'azote les valeurs étaient respectivement de 1/81, 1/80 et 1/76. Cependant, nous pouvons considérer que le rapport cellulose/huile en poids est le même pour les trois papiers. Ceci en raison du fait que les trois papiers ont été fabriqués à l'aide de la même base de papier et la différence de poids est dû à la différence de pourcentage d'additifs azotés ajoutés lors de la dernière étape de fabrication. Le conditionnement des matériaux a été réalisé selon les conditions présentées au chapitre 3.

Le vieillissement accéléré a été réalisé dans des fours à air pulsé et maintenu à une température constante de 170 °C. La fin du vieillissement accéléré a été déterminée lorsque le LODP de chaque type de papier a été atteint.

Les analyses et les mesures suivantes ont été effectuées sur la partie fluide de l'échantillon : analyse des traceurs chimiques (méthanol, éthanol), la mesure de l'acidité totale et la teneur en eau. La mesure de l'Indice de traction ( $T_{idx}$ ) et la mesure du degré de polymérisation moyen viscosimétrique de la cellulose ( $DP_v$ ) ont quant à elles, été effectuées sur la partie papier des échantillons. De plus, l'analyse d'échantillons de papier vieillis en utilisant la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF-FTIR) a été effectuée pour observer le comportement d'un additif stabilisant (dicyandiamide). La mesure de la teneur en azote totale par la méthode Dumas, et la dégradation thermique du papier en utilisant un analyseur thermogravimétrique ont aussi été effectuées. Les détails des procédures d'analyses et de mesures effectuées sont décrits en détail au chapitre 3. La concentration de 2-FAL n'a pas été mesurée puisque sa concentration durant la dégradation des papiers TUK est considérée comme étant négligeable.

### 6.3 Acidité et teneur en eau dans l'huile Luminol

L'acidité et de la teneur en eau dans le fluide Luminol vieilli ont été mesurées. L'acidité de l'huile Luminol vieillie a montré (Figure 6-1) que dans le cas du papier Insuldur contenant 1,2 % d'azote, l'acidité a légèrement augmenté pour atteindre un maximum de 0,023 mg KOH/g de papier à la fin du vieillissement. Pour le cas des papiers contenant 2,6 % et 4,4 % d'azote, l'acidité était très faible pendant tout le vieillissement et inférieure à la limite de quantification de la méthode, qui est de 0,003 mg KOH/g. La faible acidité dans tous les cas est probablement due à l'action neutralisante des additifs stabilisant azoté du le papier, et à la meilleure stabilité de l'huile Luminol contre le mécanisme d'oxydation.

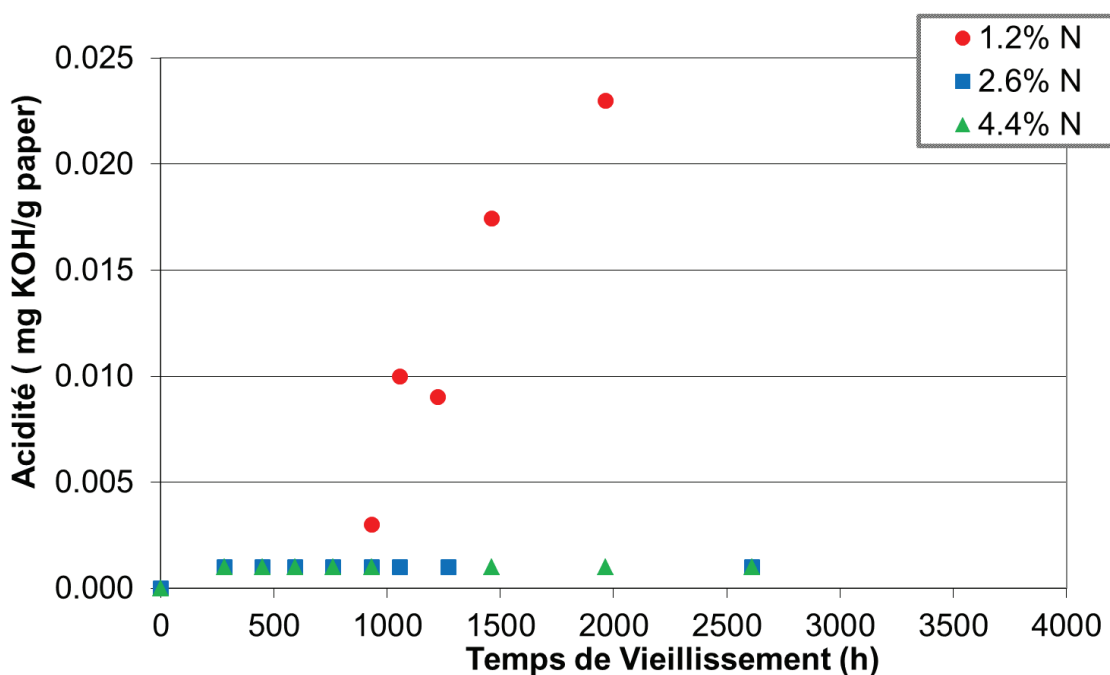


Figure 6-1 Acidité dans l'huile Luminol.

La teneur en eau (Figure 6-2) dans les papiers contenant 1,2 % d'azote a atteint un maximum de 30 ppm dans l'huile Luminol. Ce qui est légèrement supérieur aux valeurs observées dans les cas des papiers contenant 2,6 % et 4,4 % d'azote, où les valeurs étaient similaires, avec un maximum d'environ 20 ppm. Une fois encore, l'action des bases azotées, qui réagissent et consomment de l'eau, pourrait expliquer la faible présence d'eau dans les fluides.

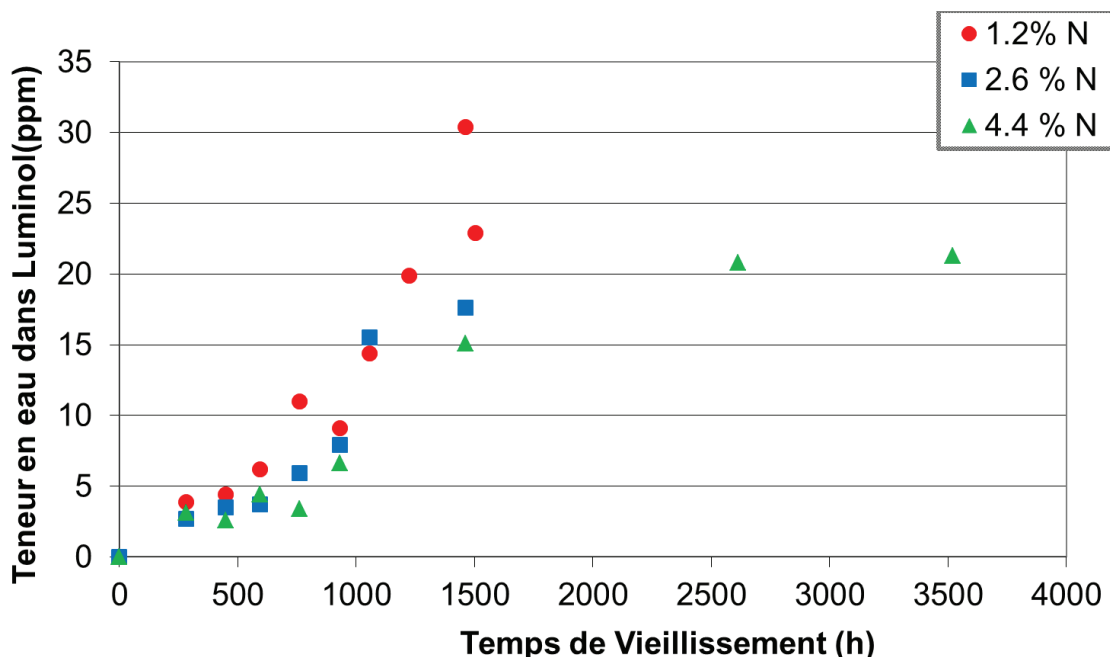


Figure 6-2 Teneur en eau dans l'huile Luminol.

#### 6.4 Dépolymérisation de la cellulose

Pour observer l'effet des additifs de stabilisation sur la dépolymérisation de la cellulose, les courbes de dépolymérisation des échantillons des papiers Insuldur contenant trois teneurs différentes en azote ont été comparées (Figure 6-3).

De manière similaire aux cas de la dépolymérisation avec le papier Kraft traditionnel, une dépolymérisation rapide est observée dans la première portion de la courbe, pour tous les papiers. Cette observation s'explique par un accès plus facile aux zones amorphes de cellulose des mécanismes du vieillissement pour briser des liaisons glycosidiques.

Une fois que les zones amorphes sont presque épuisées, une deuxième partie de la dépolymérisation est observée. La vitesse de dépolymérisation diminue parce que les régions cristallines sont plus organisées et compactes, restreignant l'accès à ces zones. Pour les échantillons avec 1,2 % d'azote, la dépolymérisation était plus rapide que dans les autres échantillons. À des valeurs de dépolymérisation proches de LODP, la différence entre l'échantillon à 1,2 % d'azote et les autres échantillons était plus importante. Cela peut être lié au fait que l'action

protectrice des agents stabilisants ajoutés pour ralentir ou neutraliser les effets des acides sur la cellulose a été dépassée par la génération des acides. Ce qui marque un incrément dans la dépolymérisation. Pour les papiers avec 2,6 % et 4,4 % d'azote, le taux de dépolymérisation de la cellulose était similaire à la fin du vieillissement. Cependant, pour le papier avec 4,4 % d'azote, la teneur en azote plus élevée produit une amélioration plus importante, ce qui retarde le temps de vieillissement nécessaire pour atteindre le LODP.

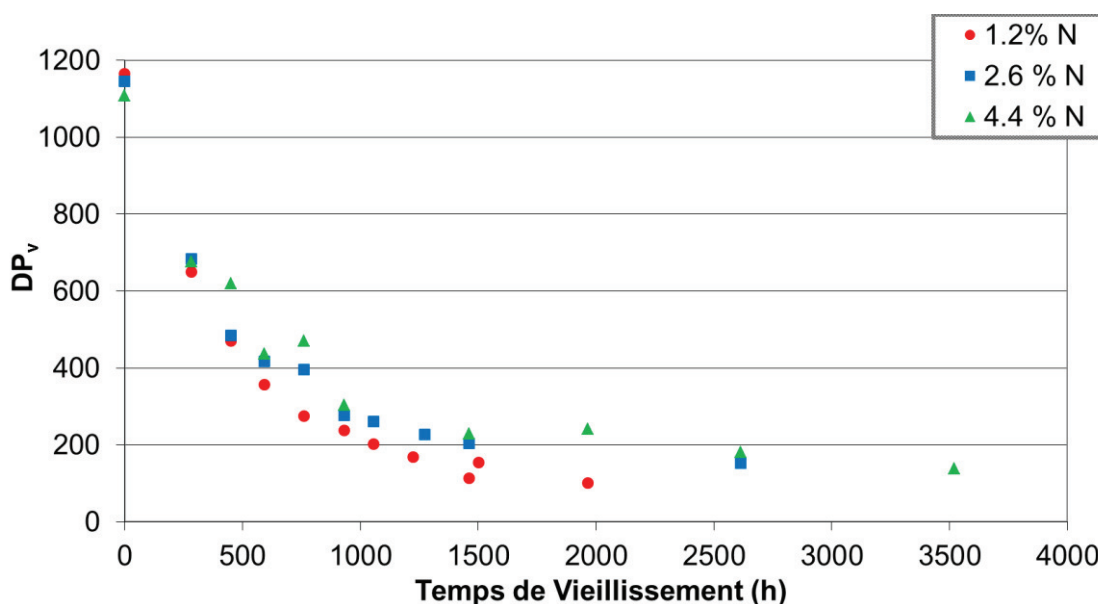


Figure 6-3 Dépolymérisation de la cellulose des échantillons de papier Insuldur baignés dans l'huile Luminol.

## 6.5 Propriétés mécaniques

La performance mécanique des échantillons a été comparée en utilisant l'indice de traction pendant le vieillissement. Deux parties dans chaque courbe de l'indice traction ont été observées comme ce fut le cas pour la dépolymérisation de la cellulose (Figure 6-4).

Dans la première partie, la diminution de l'indice de traction est liée à la réduction du degré de polymérisation dans les zones amorphes. Cependant, la vitesse de diminution de l'indice de traction est plus faible que prévu, par rapport au degré de polymérisation, parce que l'indice de traction est aussi lié à d'autres paramètres tels que : la résistance individuelle des fibres (et aussi des fibrilles et des microfibrilles) de la cellulose et les liaisons entre fibres, par exemple des ponts



hydrogène. Dans la deuxième partie de la courbe, le taux de dégradation de propriétés mécaniques diminue jusqu'à la fin du vieillissement. Ceci est lié à une dépolymérisation plus lente dans les zones cristallines, comme expliqué précédemment.

La corrélation observée entre l'indice de traction et la teneur en azote dans le papier implique que plus la teneur en azote dans le papier est élevée, plus la résistance à la traction diminue. On peut affirmer que le fait d'augmenter la teneur en additifs stabilisants ralentit, au niveau moléculaire, le mécanisme de vieillissement d'hydrolyses acide, diminuant ainsi le taux de scission des liens dans les chaînes de cellulose, qui lui, est directement lié à la dégradation des propriétés mécaniques du papier.

Un écart plus important est visible en termes d'indice de traction entre les papiers avec 1,2 % et 2,6 % d'azote a été observé. Pour les papiers avec 2,6 % et 4,4 % d'azote, une amélioration plus faible, surtout à la fin du vieillissement, a été observée. Cependant, le papier avec 4,4 % d'azote a maintenu une faible valeur d'indice de traction à la fin du vieillissement, autour de la valeur de LODP et pour une plus longue période.

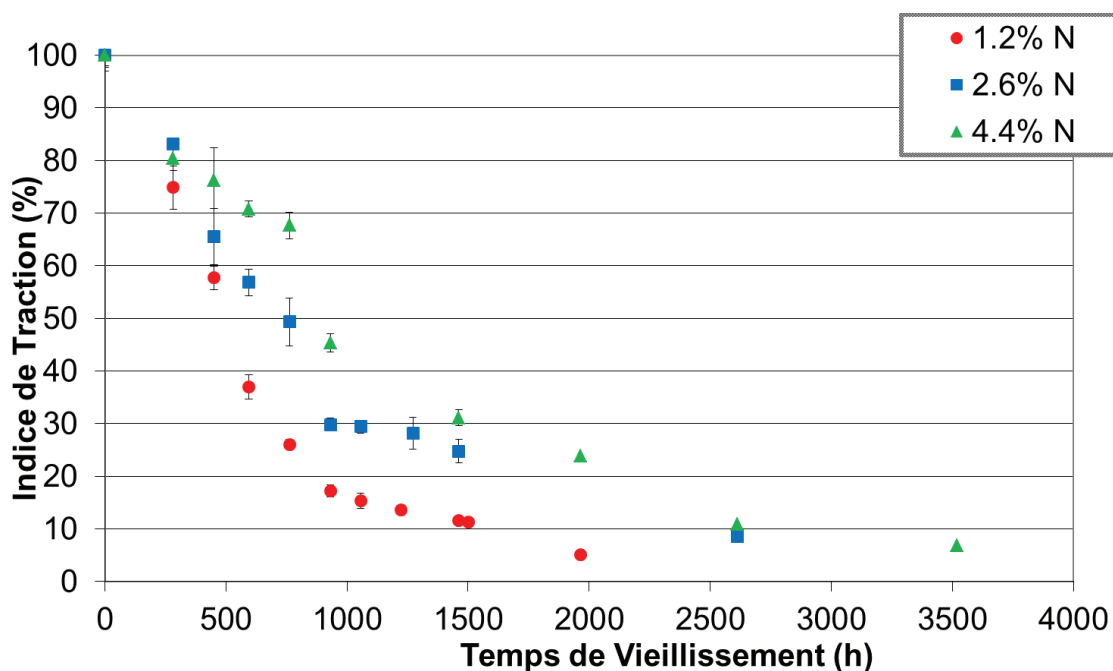


Figure 6-4 Évolution de la perte de la résistance mécanique des papiers.

Comme mentionnées précédemment, la dépolymérisation de la cellulose et la dégradation des propriétés mécaniques des papiers sont reliées. Comme on le voit sur la figure 6-5, l'apparition d'une courbe maîtresse unique est remarquable et soutient l'idée d'un lien étroit entre les deux paramètres, indépendamment de la teneur en additifs stabilisant dans le papier.

La corrélation indique deux parties. La première partie montre une dépolymérisation plus rapide que la diminution des valeurs de l'indice traction, sur la base de la pente de la courbe. Dans la deuxième partie, la pente est presque égale à 1, ce qui indique que les deux paramètres ont un taux de dégradation similaire et que la dépolymérisation conduit à la dégradation directe de la valeur de l'indice de traction.

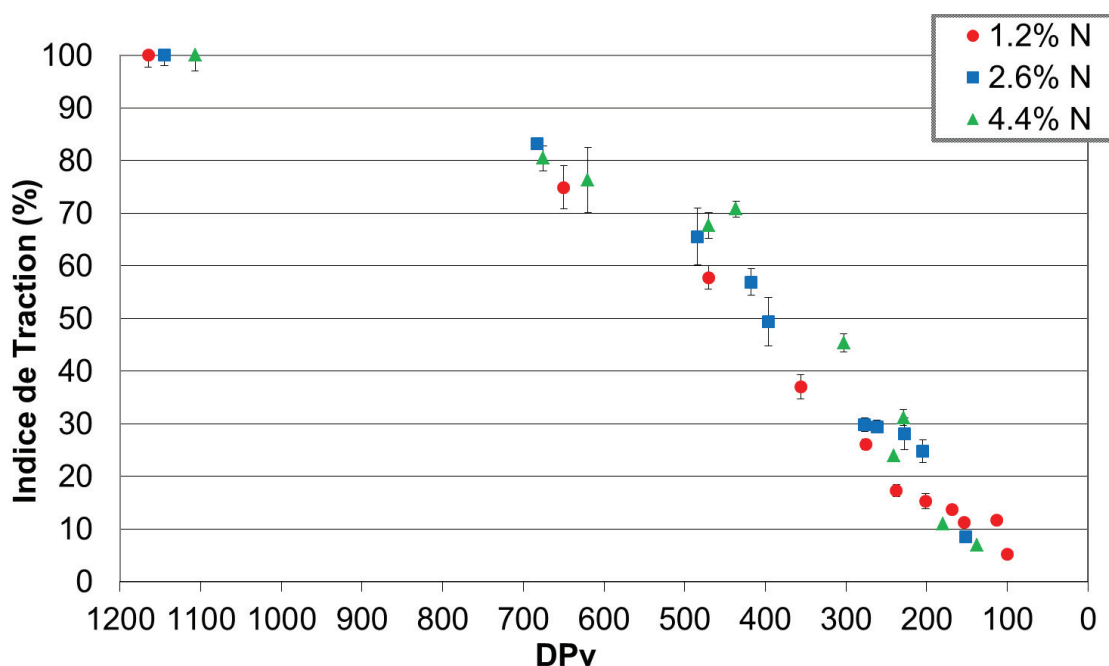


Figure 6-5 Corrélation entre l'indice de traction des papiers et le degré de polymérisation de la cellulose.

## 6.6 Traceurs chimiques

### 6.6.1 Méthanol

De la même manière que pour le vieillissement du papier Kraft traditionnel, un troisième paramètre à prendre en considération est la production de traceurs chimiques. L'analyse des 2 - FAL n'a pas été retenue dans cette étude en raison de sa faible sensibilité dans les papiers TUK

[40]. Le méthanol, comme déjà démontré dans la littérature [35, 109], est un traceur chimique fiable et précis du vieillissement de la cellulose dans les papiers Kraft et TUK. La concentration de méthanol dissous dans l'huile Luminol pendant le vieillissement est montrée dans la figure 6-6. Les valeurs de méthanol ont été normalisées par le grammage respectif des papiers. Cependant, le grammage, la teneur en cellulose des papiers peut être le même. C'est parce que les trois papiers ont été fabriqués dans le même papier de base. La différence entre les grammages serait due au poids des additifs ajoutés.

La présence et l'augmentation d'additifs stabilisant ralentit l'effet de l'hydrolyse acide, qui à son tour, ralentit la rupture des liaisons glycosidiques et réduit ainsi la génération de molécules de méthanol.

Dans les cas des trois types de papiers azotés, la courbe générée comprend deux parties. Dans la première partie de la courbe, la partie linéaire de la corrélation est liée aux scissions des liaisons plus rapides et à la formation conséquente de méthanol provenant des zones amorphes de la cellulose. La deuxième partie de la courbe a une tendance en plateau. Elle est liée au vieillissement des structures cristallines dans la cellulose, où il y a une structure plus organisée et compacte qui empêche la rupture des liaisons glycosidiques et donc, la formation de méthanol.

Un comportement similaire a été observé pour les trois types de papiers jusqu'à approximativement 1100 heures de vieillissement. La concentration plus élevée d'additifs stabilisant dans les papiers contenant 2,6 % et 4,4 % d'azote ralentit la production de méthanol et présente une valeur inférieure dans la partie plateau de la courbe. Bien que dans le cas du papier avec 1,2 % d'azote, la dépolymérisation et la production de méthanol continue et montre une valeur supérieure pour le plateau.

En outre, il convient de mentionner que dans le cas où la concentration de méthanol est similaire au cours du vieillissement (papiers avec 2,6 % et 4,4 % d'azote), on peut dire qu'il y a une certaine saturation de l'effet de la concentration d'additifs stabilisant sur le vieillissement de la cellulose.

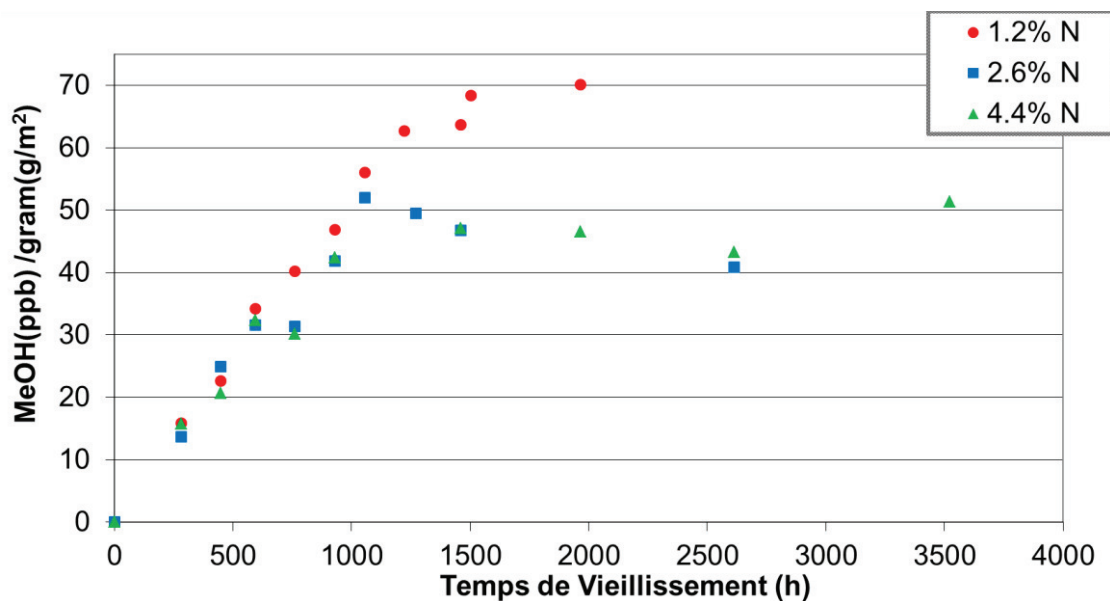


Figure 6-6 Concentration de méthanol dans l'huile Luminol au cours du vieillissement.

### 6.6.2 Éthanol

L'éthanol dans l'huile Luminol a également été analysé (Figure 6-7). Dans tous les cas, l'éthanol a augmenté linéairement au cours du vieillissement. Cependant, le taux de production d'éthanol était plus élevé dans le papier avec 1,2 % d'azote, et plus bas et similaire pour les papiers avec 2,6 % et 4,4 % d'azote. L'éthanol est associé à des défauts thermiques dans le papier tels que les points chauds dans les transformateurs de puissance [136]. Ainsi, l'augmentation des additifs stabilisant retarde la présence de ces défauts et, en même temps, retarde la formation d'éthanol.

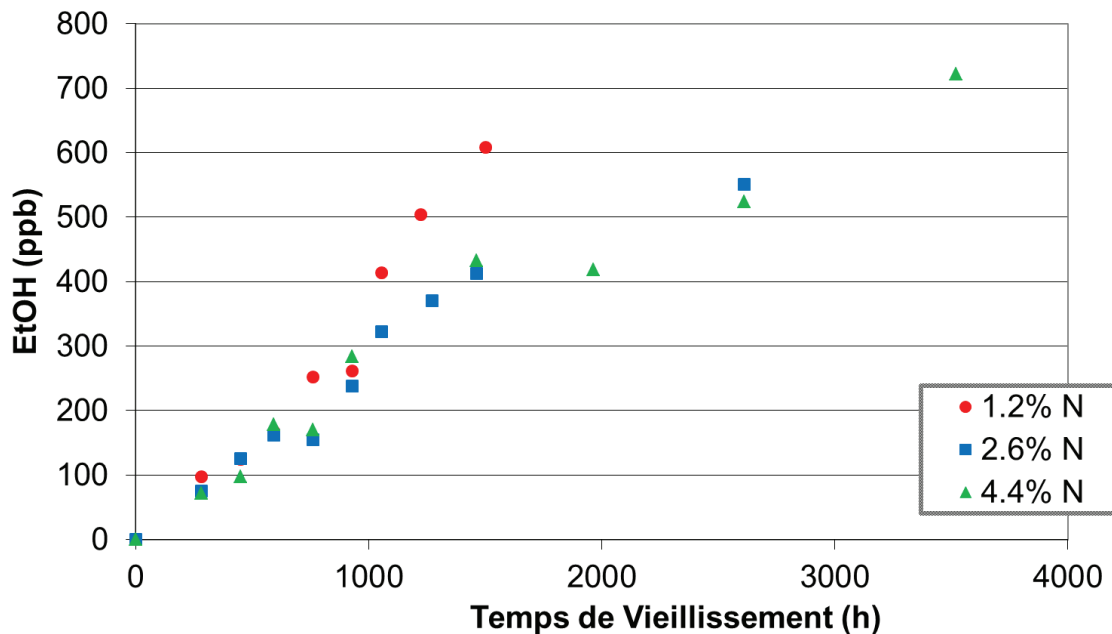


Figure 6-7 Concentration d'éthanol dans l'huile Luminol au cours du vieillissement.

#### 6.7 Corrélations entre traceurs chimiques, l'indice de traction et le nombre de scissions

Dans cette partie, les corrélations entre les trois paramètres utilisés pour suivre le vieillissement seront présentées.

Comme le montre la figure 6-5, il existe une corrélation linéaire entre la dépolymérisation et l'indice de traction. En particulier dans la deuxième partie, où les deux présentent le même taux de variation. Sur la figure 6-8, la corrélation entre l'indice traction et la dépolymérisation de la cellulose, est présentée en termes de nombre de scissions (NS).

La corrélation montrée est quasi-linéaire entre ces paramètres : au niveau moléculaire, la dépolymérisation, et l'autre au niveau macro structurale, l'indice de traction. La teneur en azote dans le papier ne semble pas modifier la corrélation, même à la teneur en azote la plus élevée dans les papiers TUK. Cette corrélation explique que même si la résistance à la traction du papier varie en fonction de différents facteurs, la dépolymérisation de la cellulose est considérée comme le facteur principal qui déclenche la dégradation des propriétés mécaniques du papier.

L'augmentation de la concentration des additifs stabilisants augmente le temps nécessaire pour atteindre un niveau spécifique de dégradation. Cependant, dans tous les cas, la cellulose vieillit et passe toujours par les mêmes étapes de vieillissement. Cette corrélation a été observée précédemment pour les papiers TUK [35, 39, 105] avec une teneur spécifique en azote. Cependant, la corrélation montrée dans cette étude comprend des papiers TUK avec une teneur en azote plus élevée.

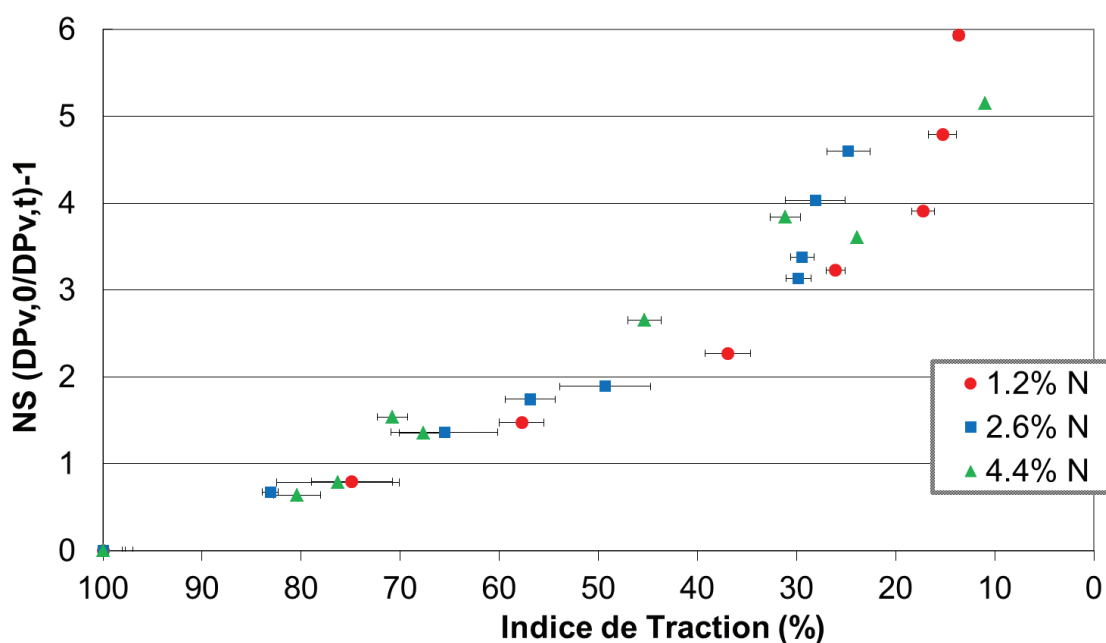


Figure 6-8 Corrélation entre le nombre de scissions (NS) et l'indice de traction des papiers.

Une deuxième corrélation quasi linéaire a été trouvée entre la concentration de méthanol et le nombre de scissions (Figure 6-9). La corrélation montre que la génération de méthanol est directement liée à la rupture des liaisons glycosidiques dans les chaînes de cellulose; ce qui signifie la dépolymérisation de la cellulose. Cette corrélation a été observée précédemment pour le papier Kraft et pour certains papiers TUK avec une teneur plus faible en additifs stabilisants [35, 105, 141]. Toutefois, dans cette étude, même en augmentant la teneur en azote des additifs à des valeurs élevées, la corrélation ne varie pas.

Cela signifie que la génération de méthanol, et les réactions chimiques de dégradation des additifs de stabilisation ne sont pas liées et, qu'en même temps, les additifs azotés ne semblent

pas réagir avec le méthanol à n'importe quelle concentration. Les deux mécanismes ne sont pas physiquement liés et les additifs stabilisants ne sont pas chimiquement attachés aux chaînes de cellulose.

Cette deuxième corrélation soutient encore une fois l'importance du méthanol comme traceur chimique pour le suivi de tous les stades du vieillissement de la cellulose dans les papiers TUK.

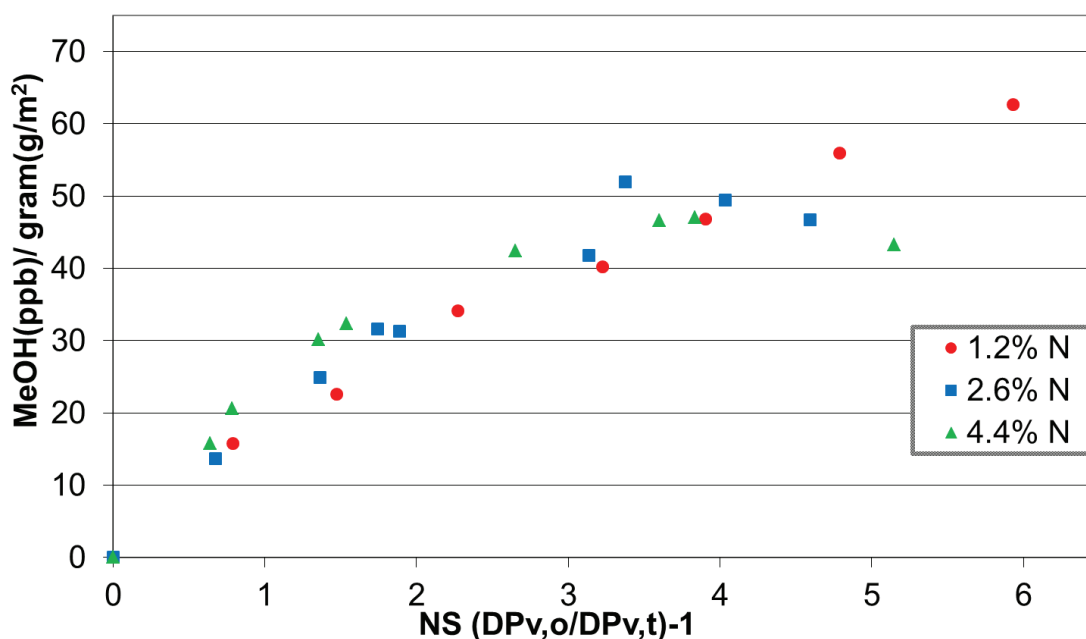


Figure 6-9 Corrélation entre la concentration de méthanol et l'évolution du nombre de scissions.

Une troisième corrélation quasi linéaire est observée entre la concentration de méthanol et l'indice de traction (Figure 6-10). La corrélation vient d'une déduction basée sur les deux corrélations quasi linéaires précédentes.

La corrélation montre que les trois paramètres, formation de méthanol, la dépolymérisation de la cellulose et l'indice de traction sont physiquement et intrinsèquement liés à leur origine.

La corrélation implique que, en utilisant la concentration de méthanol comme traceur chimique, l'indice de traction peut être estimé entre un intervalle de valeurs, plutôt qu'à une valeur spécifique;

ceci étant dû aux valeurs significatives de l'écart-type des indices de traction. Ce qui entraîne une légère perte de linéarité de la corrélation. Également, les conditions de laboratoire utilisées dans cette étude limitaient leur applicabilité aux cas réels.

Cette corrélation semble aussi être indépendante et ne pas être affectée par l'augmentation du contenu en additifs stabilisants dans les papiers. Ceci signifie qu'il n'y a pas de liaison chimique ou physique entre la décomposition des additifs azotés trouvés principalement sur la surface des papiers et les autres mécanismes comme la rupture des liaisons glycosidiques avec la formation de méthanol impliquant la dégradation de propriétés mécaniques.

L'ajout d'additifs stabilisants ralentit les effets du vieillissement cellulosique. Cependant, la cellulose continue de vieillir à travers les différents stades de vieillissement. En conséquence, la corrélation entre la concentration en méthanol et l'indice de traction reste indépendante de la teneur en azote.

L'absence apparente d'une réaction entre le méthanol et les additifs stabilisants présents est un avantage pour le méthanol en tant que traceur chimique du vieillissement des papiers TUK, contrairement au 2 -FAL.



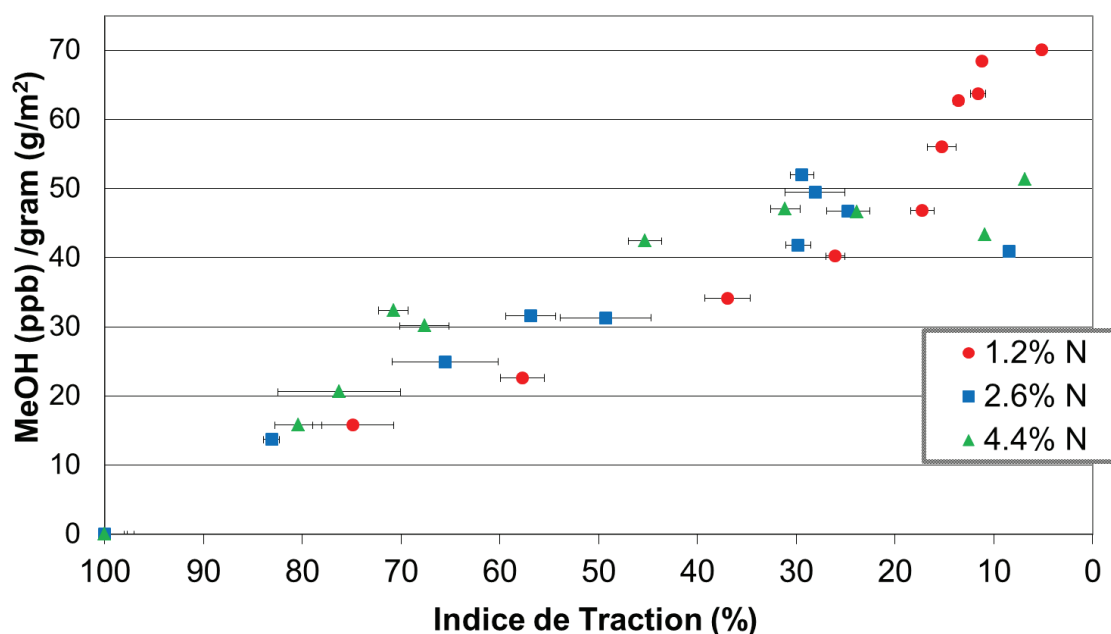


Figure 6-10 Corrélation entre les concentrations de méthanol et l'indice de traction.

Il est remarquable que les trois paramètres forment des corrélations ou courbes maîtresses indépendantes de la teneur en additifs stabilisants.

#### 6.8 Amélioration de la durée de vie du papier avec l'augmentation du taux d'additifs stabilisants

Pour comparer et quantifier l'amélioration dans le papier en termes de dépolymérisation et de propriétés mécaniques par rapport à l'augmentation de la teneur des additifs stabilisants, les valeurs du papier avec 1,2 % d'azote ont été prises comme base de comparaison. La comparaison a été réalisée en utilisant le temps de vieillissement pour atteindre les valeurs de  $DP_v = 200$  et 20 % de l'indice de traction initial.

Les résultats de la dépolymérisation et de l'indice de traction (Figures 6-3 et 6-4) pendant le vieillissement ont été ajustés aux courbes en utilisant le logiciel CurveExpert® Professional 2.3. En utilisant les équations des courbes, le temps nécessaire pour atteindre les valeurs déterminées de  $DP_v$  et d'indice de traction a été calculé. Les écarts-types respectifs, notés par intervalles ( $\pm$ ), ont

été calculés par propagation d'erreur. Les valeurs de comparaison sont indiquées dans le tableau 6-1.

Tableau 6-1 Amélioration de la durée de vie du papier avec l'augmentation des additifs stabilisants

<b>TUK</b>	<b>1.2% N</b>	<b>2.6% N</b>	<b>4.4% N</b>
<b>Temps (h) DP<sub>v</sub> = 200</b>	<b>1039 ± 72</b>	<b>1510 ± 140</b>	<b>2070 ± 320</b>
<b>Amélioration (%)</b>	<b>--</b>	<b>45 ± 17</b>	<b>99 ± 34</b>
<b>Temps (h) Tidx = 20%</b>	<b>892 ± 75</b>	<b>1704 ± 480</b>	<b>2330 ± 470</b>
<b>Amélioration (%)</b>	<b>--</b>	<b>91 ± 56</b>	<b>161 ± 57</b>

La comparaison montre que l'augmentation d'additifs stabilisants sur le taux de dépolymérisation montre une amélioration directe. Dans le cas de l'indice de traction, l'amélioration était irrégulière. Ce comportement différent, contrairement au DP, est probablement dû à l'écart-type plus élevé observé dans les valeurs de l'indice de traction par rapport aux valeurs de DP<sub>v</sub>.

Entre les papiers contenant 1,2 % et 2,6 % d'azote, l'amélioration était plus élevée que dans le cas des papiers contenant 2,6 % et 4,4 % d'azote. Ces résultats suggèrent une possible saturation dans la quantité d'additifs stabilisants admissibles pour les papiers TUK, similaires à celle observée dans le cas de la concentration en méthanol. Cette observation est aussi supportée par l'inspection visuelle des papiers qui contenaient 2,6 % et 4,4 % d'azote, aux figures 6-3 et 6-4, dans la dernière partie de leurs courbes de vieillissement respectives.

## 6.9 Analyse de la décomposition du dicyandiamide par ATR-IRTF au cours du vieillissement

La concentration exacte des additifs stabilisants (dicyandiamide, mélamine, polyacrylamide et autres) dans les papiers TUK est inconnue en raison de la confidentialité commerciale. Par conséquent, il n'est pas possible de faire une corrélation entre le contenu initial et final d'additifs et les pics ATR-IRTF. De plus, seulement le dicyandiamide est facilement détectable par ATR-IRTF. Cette partie de l'étude sera, par conséquent, concentrée sur la dégradation de ce composé. Pour étudier la décomposition du dicyandiamide, on a analysé la surface des échantillons de papier en utilisant la technique ATR-IRTF.

Étant donné que les changements dans les pics liés au dicyandiamide sont plus remarquables lorsque la concentration en additif est supérieure, le papier contenant 4,4 % d'azote a été choisi pour l'analyse.

Le dicyandiamide dans les papiers TUK a été identifié par un double pic, observé autour de  $2200\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres ATR-IRTF. La figure 6-11 montre les spectres ATR-IRTF des échantillons de papier 4,4 % d'azote, neuf et vieilli, dans la plage de  $500\text{ cm}^{-1}$  à  $4500\text{ cm}^{-1}$  à différents temps de vieillissement. On note, à la figure 6-11, que dans les deux cas, les pics montrent une réduction appréciable de hauteur. Pour observer en détail le comportement des pics, le double pic autour de  $2200\text{ cm}^{-1}$  a été amplifié (voir figure 6-12). Un comportement similaire a été observé pour le pic double autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

À partir de la deuxième mesure (282 heures de vieillissement), le double pic du dicyandiamide devient un plateau. Ce comportement montre une réaction rapide de la dicyandiamide pour produire de nouveaux composés dérivés du dicyandiamide original. Cependant, aucun pic pour les nouveaux composés de décomposition dans le spectre IRTF n'a été détecté. Probablement en raison d'un possible chevauchement dans le spectre. La dégradation thermique du dicyandiamide à  $170\text{ °C}$  a été rejetée en tant que cause du plateau dans le spectre parce que la dégradation thermique commence à  $250\text{ °C}$  [107].

On peut supposer que le dicyandiamide réagit en neutralisant une partie des acides et en consommant une partie de l'eau pour former ou se décomposer en d'autres composés, par exemple, d'autres types d'amides et d'amines qui continuent de travailler en ralentissent les mécanismes de vieillissement. On peut aussi supposer que les autres additifs stabilisant présentent aussi un comportement semblable.

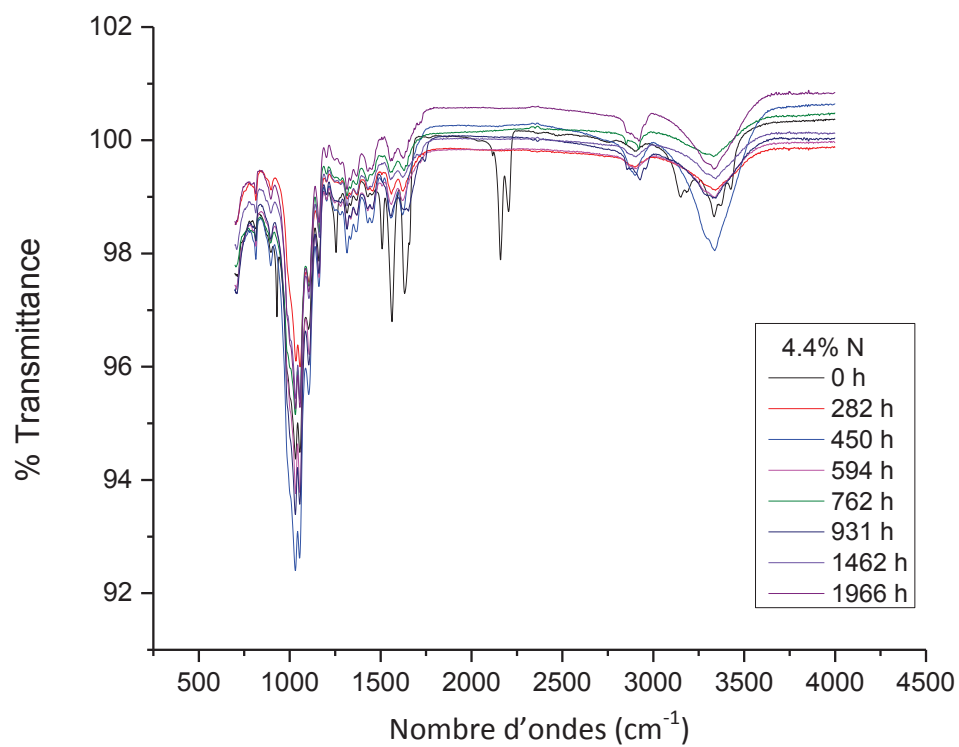


Figure 6-11 Spectres ATR-IRTF du papier Insuldur contenant 4,4 % d'azote.

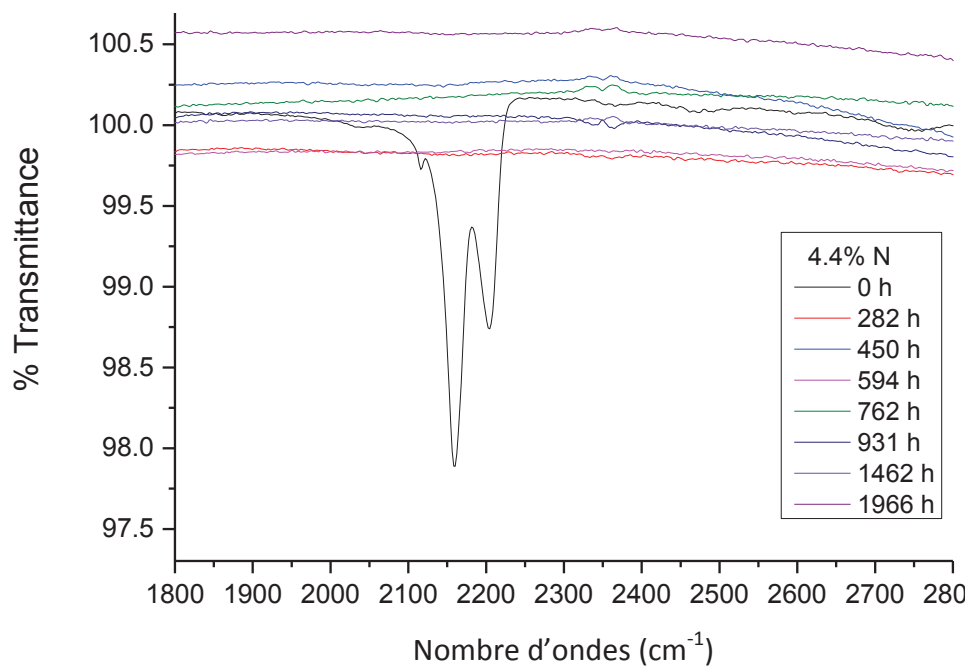


Figure 6-12 Détail du ATR-IRTF pic du dicyandiamide autour de 2200  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse par ATR-IRTF a une pénétration en profondeur limitée d'environ 0,5 à 5  $\mu\text{m}$  [161]. Nous considérons l'hypothèse selon laquelle, une partie du dicyandiamide était cachée, ou incrustée dans les microplis du papier et donc, pas analysée ou détectée par l'IRTF. Pour étudier cette possibilité, trois échantillons de papier avec un contenu d'azote de 4,4 % (deux papiers vieillis et un papier neuf) ont été broyés et mélangés avec du bromure de potassium (KBr) puis moulés en pastille. Cette préparation donne un meilleur échantillon qui a tenu compte de la structure entière du papier et non uniquement la surface. Le spectre ATR-IRTF (Figure 6-13) démontre le pic double caractéristique du dicyandiamide pour le papier neuf et le changement subséquent en un plateau pour les échantillons vieillis. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle tout le dicyandiamide a été transformé en d'autres composés a été écartée et confirmée.

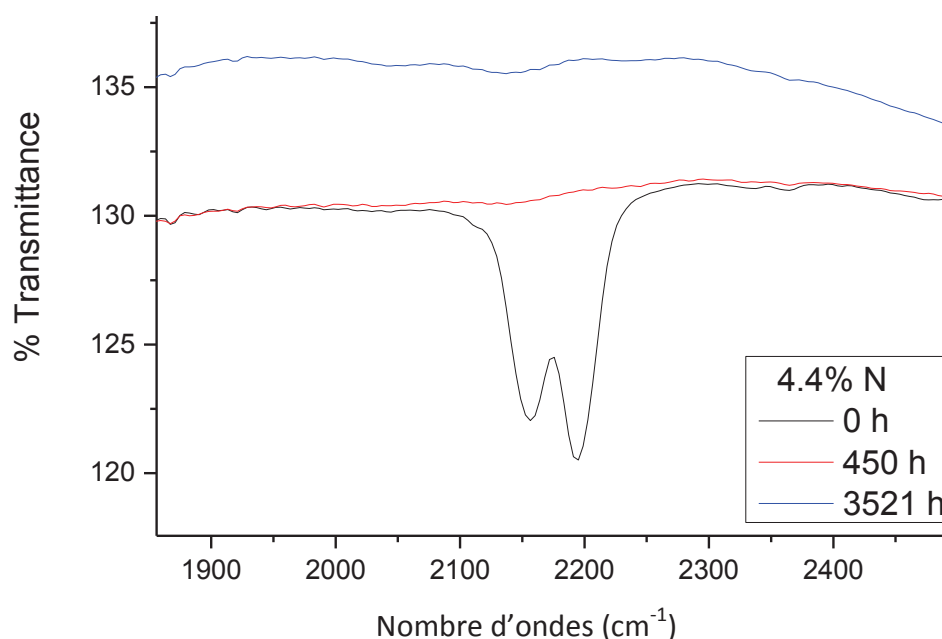


Figure 6-13 Spectres ATR-IRTF d'échantillons de papier avec 4,4 % d'azote et broyé avec du KBr.

#### 6.10 Teneur en azote totale au cours du vieillissement accéléré

La teneur totale en azote des échantillons de papier (Figure 6-14) a été mesurée selon la méthode de Dumas (méthode de combustion). La précision de la mesure varie avec la quantité

d'azote dans l'échantillon. L'écart-type relatif (% RSD) a été calculé pour différents types de papier soit : 5 % pour 1,2 % d'azote, 3 % pour 2,6 % d'azote et 2,5 % pour 4,4 % d'azote.

Dans les trois cas, la teneur en azote a légèrement diminué puis a maintenu une valeur similaire pour le reste du vieillissement. Une consommation progressive des additifs azotés pendant le vieillissement était attendue, comme été noté dans l'IRTF pour le dicyandiamide.

Du fait que les additifs stabilisants ne sont pas chimiquement liés à des chaînes de cellulose, on suppose qu'il existe des interactions de type polaire entre elles; la cellulose et les additifs azotés ont une nature polaire. Donc, les additifs stabilisants sous leur forme initiale et décomposée restent attachés par des interactions de type polaire à la cellulose au cours du vieillissement. Ce qui explique que la teneur en azote total ne change que très légèrement. Ça explique également pourquoi, après la disparition des bandes IRTF du dicyandiamide, la vitesse de dépolymérisation de la cellulose n'a pas changé brusquement. En effet, les formes décomposées des additifs stabilisants continuent de réagir et de ralentir les mécanismes de vieillissement de la cellulose. De plus, ces résultats confirment que la plupart des composés azotés n'ont pas migré vers l'huile et qu'ils sont restés attachés au papier.

Sur la base des résultats de la décomposition du dicyandiamide et de la mesure de l'azote total, on peut affirmer qu'il n'y a pas de corrélation entre le mécanisme de décomposition des additifs stabilisants et la dépolymérisation de la cellulose telle qu'elle était suggérée, dans certaines études [2, 162]. De ce fait, il n'est pas possible d'utiliser l'IRTF de la décomposition du dicyandiamide comme méthode quantitative de vieillissement de la cellulose, principalement en raison du fait que les deux procédés n'étaient pas liés physiquement.

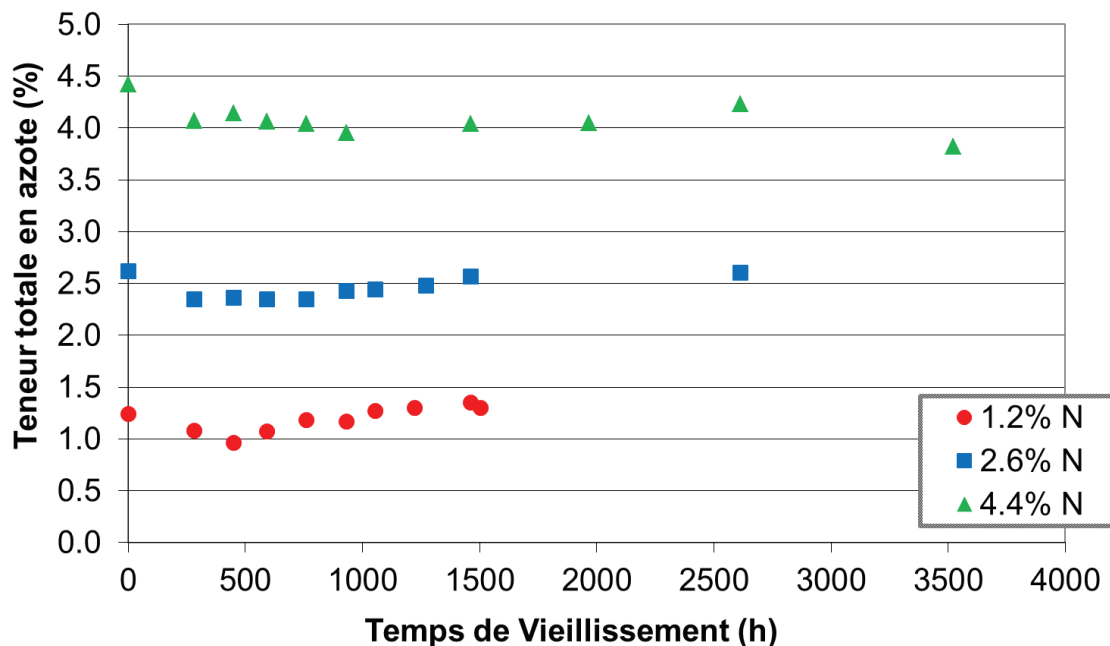


Figure 6-14 Teneur en azote total pendant le vieillissement accéléré.

#### 6.11 Analyse thermogravimétrique ATG des papiers TUK

Dans cette partie, l'étude de la stabilité thermique des papiers TUK, neufs et vieillis, par l'analyse des courbes thermogravimétrique (ATG) est présentée.

En analysant les papiers neufs (Figure 6-15), nous avons trouvé que le taux de perte de masse pour les trois papiers était faible et très similaire entre les températures de 20 °C à environ 300 °C. Dans cette gamme de température, les papiers ont montré une bonne stabilité thermique avec une perte de masse minimale. À partir de 300 °C, et jusqu'à environ 375 °C, les trois papiers ont montré une perte de masse similaire et rapide qui était presque linéaire avec l'incrément de température. Finalement, de 375 °C à 500 °C, un changement notable a été observé; le papier ayant une teneur en azote plus faible a présenté une plus grande perte de masse, ce qui a révélé l'influence de la teneur en azote sur le papier.

L'analyse de la décomposition thermique des échantillons de papiers vieillis pendant 1462 heures (Figure 6-16) montre que les trois courbes sont similaires dans les deux premières parties.

La troisième partie des courbes commence à 400 °C, et non 375 °C contrairement aux papiers neufs. Ce changement peut être dû au fait que les échantillons vieillies ont commencé l'essai avec une masse inférieure et avec un pourcentage moins élevé ou nul des structures amorphes dans la cellulose. Encore une fois, dans cette troisième partie, le papier ayant la teneur en azote la plus faible, a présenté une plus grande perte de masse.

Finalement, nous avons analysé des échantillons de papier contenant 4,4 % d'azote, neufs et vieillies (Figure 6-17). Le papier neuf a montré un comportement différent de celui des échantillons vieillies. C'est encore une fois, parce que le papier neuf contient un pourcentage plus élevé de structures amorphes. Ils sont thermiquement dégradables et moins stables. Dans les échantillons vieillies, avec l'augmentation du temps de vieillissement, une plus grande perte de masse a été détectée.

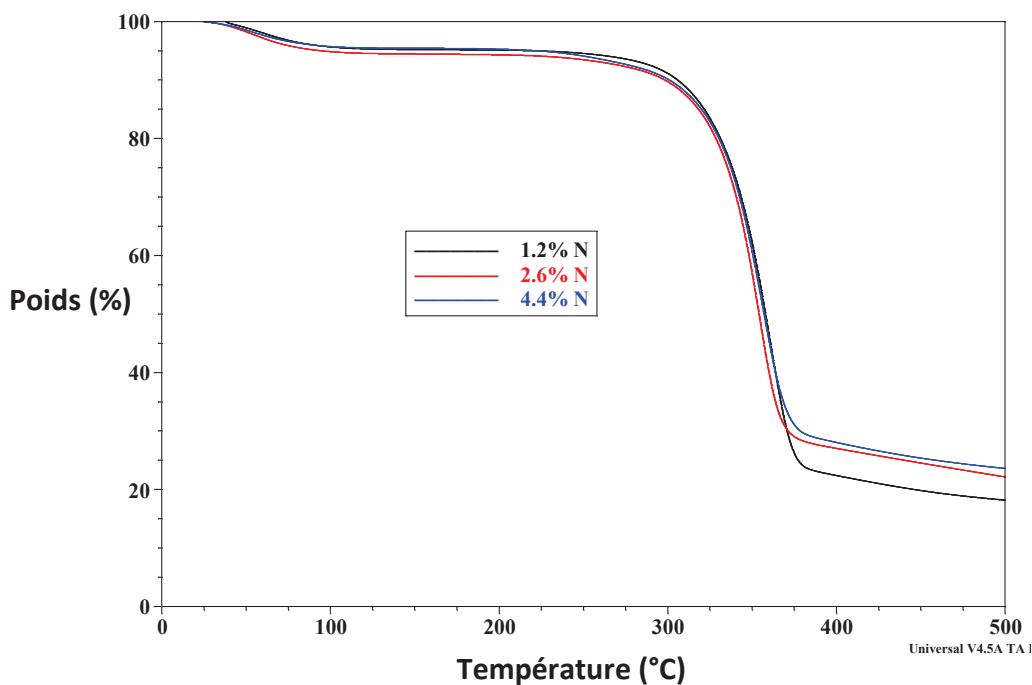


Figure 6-15 Courbes d'analyses thermogravimétriques des échantillons de papiers neufs.



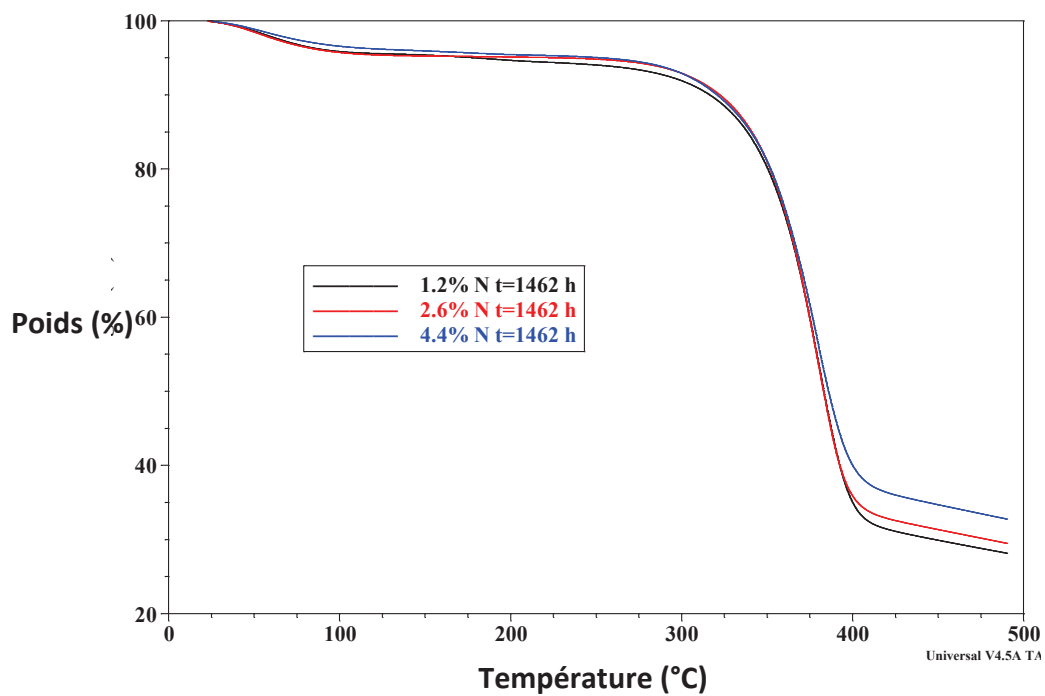


Figure 6-16 Courbes d'analyses thermogravimétriques des papiers vieillis pendant 1462 heures.

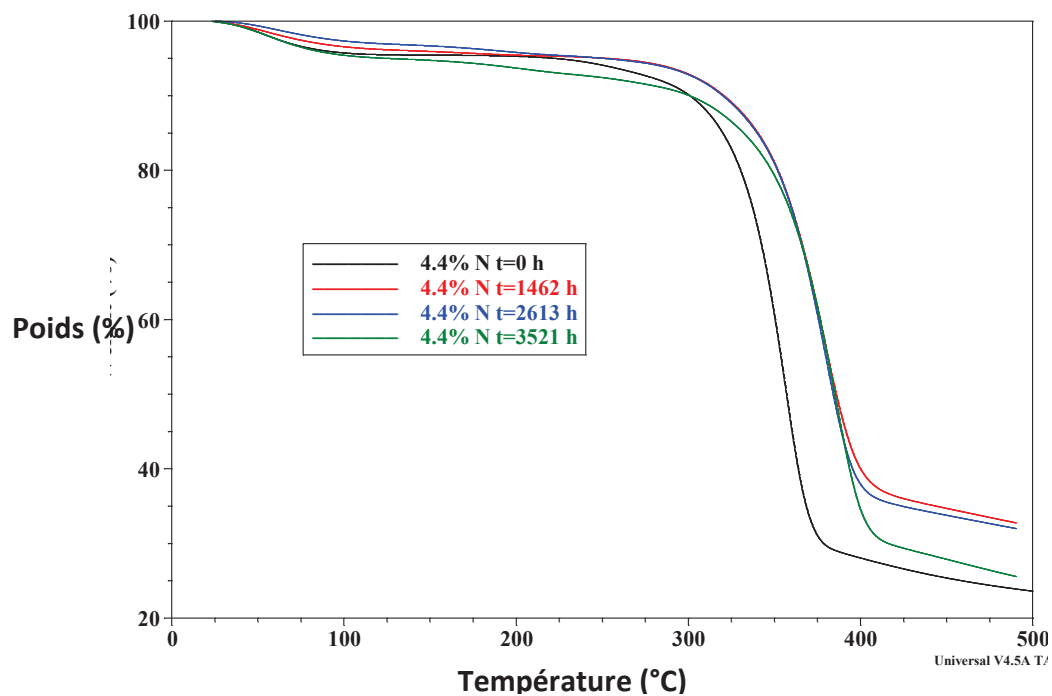


Figure 6-17 Courbes d'analyses thermogravimétriques thermiques des papiers à 4,4 % d'azote à différents temps de vieillissement.

## 6.12 Conclusion

Le vieillissement accéléré a été réalisé avec différents papiers Kraft thermiquement améliorés contenant chacun trois teneurs en azote différentes, immergés dans l'huile Luminol à 170 °C. Les résultats permettent d'avoir une meilleure compréhension du vieillissement de la cellulose lorsque des additifs stabilisants sont ajoutés.

L'utilisation d'additifs stabilisant à base d'azote dans les papiers Kraft a diminué la vitesse de dépolymérisation, a aussi diminué le taux de perte d'indice de traction et a amélioré la durée de vie du papier. Cependant, on a montré une diminution de l'efficacité de l'amélioration de la durée de vie du papier en augmentant la teneur en azote.

Les corrélations, ou courbes maîtresses, obtenues entre la dépolymérisation de la cellulose, la concentration de méthanol et l'indice de traction, suggèrent que les additifs azotés ralentissent le processus de vieillissement de la cellulose, mais, ne modifient ni n'éliminent aucune étape du vieillissement de la cellulose.

Une corrélation entre la teneur en dicyandiamide et la dépolymérisation de cellulose a été écartée, car il n'y a pas de connexion physique ou chimique entre ces deux paramètres.

La méthode de Dumas est une méthode fiable pour mesurer la teneur en azote et pour caractériser un papier comme le papier amélioré thermiquement, tel que suggéré par Prevost [37]. À noter également que la méthode de Dumas est une alternative valable, plus rapide et moins coûteuse que la méthode de Kjeldahl pour l'industrie papetière.

## 7 CONCLUSION GÉNÉRALE

Le système d'isolation du transformateur de puissance est composé, entre autres, du complexe papier/huile. Dans le cas des fluides d'isolation, l'accès à celui-ci est relativement peu compliqué, même dans les unités en fonction. Dans le cas du papier, l'accès est très laborieux, voire impossible dans le cas des unités en service. L'analyse des gaz dissous et d'autres traceurs chimiques dans le fluide sont deux des techniques utilisées pour surveiller indirectement l'état du papier à l'intérieur des transformateurs de puissance.

Dans ce contexte, nous avons entrepris des études pertinentes à travers cette thèse de doctorat. L'objectif principal de cette recherche était d'approfondir les connaissances sur les changements des propriétés mécaniques, la dépolymérisation, et les corrélations avec les traceurs chimiques générés au cours du vieillissement de la cellulose.

Dans un premier volet de cette recherche, des essais de vieillissement accélérés du complexe huile/papier (papiers Kraft et TUK dans l'huile Luminol) à 170 °C ont été réalisés dans des conditions contrôlées en laboratoire. La procédure de vieillissement a été effectuée dans cellules en acier inoxydable scellées, de telle manière à simuler les conditions d'un transformateur scellé hermétiquement.

La dépolymérisation de la cellulose, la perte de propriétés mécaniques des papiers et la concentration du méthanol ont été étudiées en détail. On a observé que la génération de méthanol pendant le vieillissement dépend du type de papier étudié. Une concentration plus élevée a été trouvée avec des papiers TUK qu'avec des papiers Kraft. Cette différence s'explique par le phénomène de partition dans le méthanol. Également, le taux de perte de propriétés mécaniques et de la dépolymérisation étaient plus rapides au début du vieillissement et ralentis après certains points. Ce point a été lié à la fin des scissions des liens glycosidiques par chaîne de cellulose dans des structures amorphes de la cellulose. Il a été noté que l'écart-type dans les valeurs de l'indice de traction était plus élevé que pour les valeurs de la concentration de méthanol et du degré de

polymérisation. En effet, le papier n'est pas un matériau homogène et il existe de multiples niveaux structurels qui soutiennent et donnent les propriétés mécaniques finales du papier.

Sur la base des résultats obtenus, nous avons présenté trois corrélations quasi linéaires en établissant une corrélation entièrement nouvelle. La première corrélation, présentée précédemment dans la littérature, correspond au nombre de scissions dans les chaînes de cellulose avec la concentration de méthanol dissous dans l'huile. La seconde corrélation directe est observée entre le nombre de scissions et les propriétés mécaniques des échantillons de papier, exprimés en indice de traction, comme précédemment observé par Emsley (équation 2.8). Cette corrélation montre également comment un paramètre mesuré au niveau moléculaire peut être utilisé pour évaluer une propriété mesurée à un niveau macro. Finalement, la troisième corrélation a été établie sur la base des deux corrélations précédentes. La plus importante corrélation obtenue dans cette étude est observée entre la concentration de méthanol dans l'huile et les propriétés mécaniques des échantillons de papier. Encore une fois, cette corrélation relie deux paramètres du vieillissement de la cellulose qui appartient à différents niveaux structurels (moléculaire/macro) du papier. Cependant, la différence de concentration de méthanol selon le type de papier a constitué une difficulté pour établir une corrélation unique avec les propriétés mécaniques des papiers.

Avec ces corrélations, il est possible de mieux comprendre le vieillissement des matériaux cellulosiques et plus précisément de mettre au point de nouveaux outils pratiques ainsi qu'une méthodologie d'évaluation pour connaître l'état réel du papier à l'intérieur d'un transformateur en service, et ceci à travers l'analyse du méthanol dissous dans l'huile.

Dans le deuxième volet de cette recherche, nous nous sommes consacrés à l'étude de l'influence de la température de vieillissement sur les corrélations développées précédemment. Les résultats ont démontré que les trois corrélations linéaires obtenues à une seule température ont été corroborées pour une plus large gamme de températures (150-190 °C). En outre, une courbe maîtresse a été observée entre l'indice de traction et le  $DP_v$ . Par conséquent, nous avons conclu que les étapes de dégradation sont semblables pour les papiers Kraft et TUK puisque les deux papiers sont à base de cellulose. Toutefois, la température de vieillissement d'une part et l'ajout

d'additifs de stabilisation d'autre part, contrôlent la vitesse ou l'intervalle de temps de passage entre chaque étape du vieillissement de la cellulose. L'augmentation de température accélère les réactions chimiques qui favorisent le mécanisme d'hydrolyse acide, augmentant de ce fait, la vitesse de dépolymérisation puis le taux de dégradation des propriétés mécaniques du papier. D'un autre côté, les composés azotés neutralisent partiellement l'attaque des acides contre la cellulose et réagissent au contact de l'eau, en augmentant le temps requis pour atteindre le « LODP » par rapport à un papier Kraft ordinaire.

Une tendance quasi exponentielle de la température sur la perte de propriétés mécaniques a été observée dans cette étude. Cette tendance entre la production de méthanol et la température est similaire à celles décrite dans la littérature et aussi corroborée dans cette étude.

Sur la base de corrélations linéaires trouvées, nous formulons l'hypothèse que les trois paramètres : dégradation de propriétés mécaniques, production de méthanol et dépolymérisation de la cellulose, doivent être intrinsèquement et physiquement liés.

Pour prouver ce point, nous avons modélisé, avec succès, la cinétique de la variation de l'indice de traction, à l'aide du modèle modifié de « Calvini », qui a déjà été vérifiée pour modéliser la production de méthanol et de dépolymérisation de la cellulose. L'équation d'Arrhenius a été utilisée avec de bons résultats en utilisant les résultats à différentes températures, pour calculer les énergies d'activation des trois réactions étudiées. Les valeurs d'énergie d'activation étaient d'un ordre de grandeur similaire pour les trois réactions. L'écart-type élevé observé dans les résultats, en particulier pour la perte de propriétés mécaniques, s'explique par les différents rapports papier / huile utilisés à des températures différentes et l'écart-type intrinsèquement élevé des valeurs de l'indice de traction. La conclusion établie est que : les trois paramètres sont étroitement liés et qu'il est possible de modéliser la perte des propriétés mécaniques du papier au cours du vieillissement à des températures différentes. Même quand il est possible d'extrapoler ces résultats à des températures de transformateurs en service pour utiliser la concentration de méthanol afin de calculer les propriétés mécaniques du papier. Pour l'instant, ceci n'est pas possible en raison de la simplification du modèle utilisé et des conditions de laboratoire utilisées dans cette étude. De plus,

les taux de dépolymérisation du papier isolant dans les transformateurs de puissance sont différents selon leur position à l'intérieur du transformateur. Il est donc nécessaire d'établir la contribution de chaque portion de papier à la concentration totale de méthanol pour développer un modèle amélioré.

Néanmoins, ces résultats peuvent être utilisés pour consolider le développement d'outils de suivi pour évaluer l'état du fonctionnement des transformateurs de puissance pendant les différentes étapes de vieillissement. Entre autres, la concentration de traceurs chimiques pour établir l'état actuel des propriétés mécaniques du papier et/ou la durée de vie restante estimée et/ou l'apparition d'un défaut en dehors du vieillissement normal du papier dans des transformateurs constitue quelques outils exemples d'outils potentiels. Les résultats présentés dans cette thèse peuvent être considérés comme un point de repère et un défi pour de futures recherches dans ce domaine. Des études supplémentaires sont nécessaires en considérant des paramètres ou des conditions supplémentaires pour améliorer le modèle simplifié présenté dans cette étude.

Dans un troisième volet de cette étude de doctorat, nous avons étudié l'effet d'un autre type de fluide isolant, un ester synthétique Midel 7131, sur le vieillissement de la cellulose.

On a effectué une analyse comparative de papiers Kraft et TUK imprégnés dans une huile minérale synthétique et un ester synthétique, vieillis à 150 °C. Sur la base des résultats de cette étude, il a été conclu que la dépolymérisation et la perte de propriétés mécaniques étaient plus lentes dans le papier Kraft traditionnel lorsque l'on utilise de l'ester synthétique comme fluide isolant par rapport à l'huile Luminol. Cependant, il est très probable que l'avantage montré par l'huile Midel sur l'huile Luminol soit beaucoup plus faible, si une telle comparaison est effectuée à des températures plus basses telles que celles auxquelles transformateurs de puissance sont exploitées. L'ester, dû à sa composition chimique, solubilise l'eau formée lors de la dégradation de la cellulose formant une grande quantité d'acides gras. Ces derniers sont inoffensifs pour la dépolymérisation de la cellulose, mais ils augmentent l'acidité totale. Dans le cas du papier TUK, l'amélioration est plus discrète. Ceci, en raison de l'effet mixte de l'addition d'additifs stabilisants et

de la matrice d'ester. Cependant, la corrélation entre le  $DP_v$  et l'indice de traction montre une courbe maîtresse pour les deux types de papiers et de fluides, ce qui indique que les étapes du vieillissement de la cellulose ne sont pas affectées par le type de fluide utilisé. Il y a seulement une variation dans le temps entre les étapes.

En raison des valeurs très élevées de l'acidité totale trouvée, qui ne correspondent pas avec une grande dégradation ou dépolymérisation du papier dans l'huile Midel, nous avons déterminé que la mesure de l'acidité totale n'est pas appropriée pour la surveillance de l'état des papiers imbibés des esters. Il est cependant nécessaire d'identifier et de quantifier les acides dissous dans les esters qui participent activement à la dépolymérisation de la cellulose.

Un comportement erratique a été observé pour le méthanol, éthanol et 2-FAL dans l'huile Midel. Le furane, pour la première fois, a été identifié et utilisé comme un traceur chimique potentiel pour le vieillissement de la cellulose dans un ester synthétique et aussi de l'huile Luminol.

La partition du furane a montré un comportement différent contrairement au méthanol. Une concentration plus élevée se trouve dans le papier Kraft que dans le papier TUK. De plus, une concentration de furane plus élevée a été trouvée dans l'huile Midel que dans l'huile Luminol. L'origine du furane n'est pas définie, ni si elle est générée par la rupture des liaisons dans les chaînes de cellulose comme dans le cas du méthanol. Les corrélations entre la concentration en furane, la dépolymérisation et l'indice de traction se sont révélées indépendantes du type de papier, mais dépendent du type de fluide et avec des tendances différentes : quasi exponentielle pour l'huile Midel et quasi linéaire pour l'huile Luminol. L'utilisation du furane est un outil potentiel pour le suivi du vieillissement de la cellulose. Cependant, de nouvelles études seront nécessaires pour établir la stabilité du furane dans les esters et son occurrence dans les transformateurs de puissance en service.

Nous avons également observé un accroissement de la viscosité des esters et la production de solide, dus à un mécanisme de « gommage » à la fin du vieillissement. Ces caractéristiques rendent difficile la conversion d'une huile minérale vers une autre de type ester dans les

transformateurs de puissance, sans que la conception du transformateur elle-même soit modifiée de façon importante.

Enfin, ce travail de thèse a abordé le sujet sur l'effet de la teneur en additifs de stabilisation thermique dans les papiers TUK sur le vieillissement de la cellulose.

Trois papiers TUK imprégnés dans l'huile isoparafinique Luminol contenant trois teneurs en azote (1,2 % N, 2,6 % N et 4,4 % N) différentes ont été étudiés, en utilisant le vieillissement accéléré à 170 °C. La comparaison entre les papiers TUK avec un papier Kraft contenant 0 % d'azote n'a pas été pris en compte.

Une différence dans l'acidité, mais pas dans la teneur en eau dans le fluide a été détectée avec l'augmentation d'additifs de stabilisation thermique. Seulement dans le cas de 1,2 % de N, l'acidité était faible, mais plus élevée que les cas de 2,6 et 4,4 % de N où leurs valeurs ne dépassaient pas la limite de détection de l'appareil de mesure.

L'ajout d'additifs stabilisant à base d'azote dans des papiers Kraft diminue le taux de dépolymérisation, le taux de perte d'indice de traction et augmente la durée de vie du papier. Dans le cas de la dépolymérisation, l'amélioration est moins notable que dans le cas de la perte de propriétés mécaniques. Cela est dû en partie à l'écart-type plus élevé des valeurs de l'indice de traction par rapport au degré de polymérisation.

La diminution de l'effet d'augmentation de durée de vie du papier en accroissant la teneur en additifs azotés a aussi été démontrée. Par conséquent, on suppose qu'il y a une limite de la quantité d'additifs stabilisants à ajouter dans la composition des papiers TUK au-delà de laquelle, l'augmentation de la durée de vie du papier est négligeable.

Le méthanol se révèle être un traceur chimique pour surveiller le vieillissement de la cellulose des papiers TUK, même avec l'augmentation du taux des additifs azotés. L'interaction chimique ou la non-interaction chimique entre le méthanol et les additifs stabilisants ne semble pas changer ou être modifiée avec l'augmentation des additifs ajoutés.



De même, une seule corrélation linéaire a été observée entre l'indice de traction et la concentration en méthanol pour les trois papiers ayant une teneur en azote différente. Donc, la teneur en azote n'a pas influencé, de façon significative, cette corrélation. L'augmentation des additifs stabilisants a modifié le temps nécessaire pour atteindre certains niveaux de dégradation du papier, mais pas le mécanisme de vieillissement principal de la cellulose, soit l'hydrolyse acide.

Le spectre FTIR-ATR du dicyandiamide a montré une transformation rapide de cet additif pendant le vieillissement. Cependant, les composés dérivés de la décomposition du dicyandiamide continuent à ralentir les réactions chimiques liées au vieillissement de la cellulose. Les résultats des teneurs en azote similaires dans des papiers, mesurés par la méthode Dumas, suggèrent que les composés de décomposition des additifs stabilisants restent attachés au papier et continuent à travailler en tant qu'additifs stabilisants. L'affinité polaire entre les additifs stabilisants et la cellulose fait en sorte que les composés azotés restent du côté de la cellulose et ne migrent pas vers l'huile Luminol. Ceci pourrait expliquer pourquoi la teneur en azote totale ne varie pratiquement pas, du début à la fin du processus de vieillissement.

La méthode Dumas permettant de mesurer la teneur totale en azote s'est révélée être une bonne méthode pour déterminer si un papier pouvait être considéré thermiquement amélioré. Cette méthode nous semble également fiable et plus rapide que la méthode Kjeldahl ou la norme ASTM D982.

Dans cette étude, une corrélation entre la teneur en dicyandiamide et la dépolymérisation de la cellulose a été écartée, car il n'y a pas de corrélation physique ou chimique entre les deux paramètres.

Les conclusions formulées dans cette étude permettent de jeter les bases pour une meilleure compréhension du vieillissement de la cellulose lorsque des additifs stabilisants sont utilisés.

## 8 RÉFÉRENCES

- [1] Syndicat-Départemental-d'-Énergie-du-Tarn, "Réseau électrique," ed, 2010.
- [2] L. Mildemberger, M. C. Andreoli, G. C. d. Silva, H. N. d. Motta, J. V. Gulmine, and M. Munaro, "Correlation between stabilizer consumption and degree of polymerization of thermally upgraded paper aged in insulating natural ester and insulating mineral oil," *Polímeros*, vol. 26, pp. 61-65, 2016.
- [3] V. Aralkellian and I. Fofana, "Water in oil-filled, high-voltage equipment, Part I: States, solubility, and equilibrium in insulating materials," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 23, pp. 15-27, 2007.
- [4] D. H. Shroff and A. W. Stannett, "A review of paper aging in power transformers," *IEE Proceedings C - Generation, Transmission and Distribution*, vol. 132, pp. 312-319, 1985.
- [5] I. Fofana, H. Borsi, E. Gockenbach, and M. Farzaneh, "Aging of transformer insulating materials under selective conditions," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 17, pp. 450-470, 2007.
- [6] K. Miyagi, E. Oe, and N. Yamagata, "Evaluation of Aging for Thermally Upgraded Paper in Mineral Oil," *Journal of International Council on Electrical Engineering*, vol. 1, pp. 181-187, 2011/04/01 2011.
- [7] M. Wang, A. J. Vandermaar, and K. D. Srivastava, "Review of condition assessment of power transformers in service," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18, pp. 12-25, 2002.
- [8] Y. Wang, S. Gong, and S. Grzybowski, "Reliability Evaluation Method for Oil-Paper Insulation in Power Transformers," *Energies*, vol. 4, pp. 1362-1375, 2011.
- [9] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, and T. Saha, "A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer, part 1. Molecular weight study of cellulose insulation paper," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 48, pp. 79-87, 1995/01/01 1995.
- [10] A. J. Kachler and I. Hohlein, "Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 21, pp. 15-21, 2005.
- [11] A. M. Emsley, X. Xiao, R. J. Heywood, and M. Ali, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: effects of oxygen and water on ageing in oil," *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology*, vol. 147, pp. 115-119, 2000.
- [12] A. M. Emsley, X. Xiao, R. J. Heywood, and M. Ali, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 2: formation of furan products in insulating oil," *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology*, vol. 147, pp. 110-114, 2000.
- [13] S. Levchik, J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti, and M. Avidano, "Depolymerization processes in the thermal degradation of cellulosic paper insulation in electrical transformers," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 61, pp. 507-511, 1998/01/01 1998.
- [14] E. I. A. US Department of Energy, "Chapter 1. World energy demand and economic outlook," US Department of Energy, Energy Information Administration DOE/EIA-0484(2016), 2016.
- [15] M. Guarnieri, "The Beginning of Electric Energy Transmission: Part One [Historical]," *IEEE Industrial Electronics Magazine*, vol. 7, pp. 50-52, 2013.
- [16] A. A. Halacsy and G. H. v. Fuchs, "Transformer invented 75 years ago," *Electrical Engineering*, vol. 80, pp. 404-407, 1961.
- [17] J. H. Harlow, *Electric power transformer engineering*: CRC press, 2004.

- [18] A. Lefevre, "Contribution à la modélisation électrique, électromagnétique et thermique des transformateurs: Application à l'étude de l'échauffement sur charges non linéaires," Université de Nantes, 2006.
- [19] M. Bélanger, "Recherche du dysfonctionnement. Méthodologie de l'entretien expertise," 2000.
- [20] Schneider-Electric, "Catalogue distribution électrique " 2002.
- [21] B. Djamal, "Etude des caractéristiques des Matériaux Isolants pour Transformateurs," Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, 2012.
- [22] T. Yanari, "History of Power Transformers in Japan and Description of Historical Materials," *Survey Reports on the Systematization of Technologies*, 2004.
- [23] O. Särneroth. (2001) Insulation materials. 1-5.
- [24] T. A. Prevost and T. V. Oommen, "Cellulose insulation in oil-filled power transformers: Part I - history and development," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 22, pp. 28-35, 2006.
- [25] R. J. Heywood, "The degradation models of cellulosic transformer insulation," University of Surrey, 1997.
- [26] R. Liao, S. Liang, C. Sun, L. Yang, and H. Sun, "A comparative study of thermal aging of transformer insulation paper impregnated in natural ester and in mineral oil," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 20, pp. 518-533, 2010.
- [27] J. Unsworth and F. Mitchell, "Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 25, pp. 737-746, 1990.
- [28] P. K. Trocki, "The Effects of Alkaline Peroxide Treatment on Physical and Structural Properties of Low Consistency Refined Paper," 2011.
- [29] Y. Wang, T. Yang, and J. Li, "Glass transition temperature and mechanical properties in amorphous region of transformer insulation paper by molecular dynamic simulations," in *Electrical Insulation (ISEI), Conference Record of the 2012 IEEE International Symposium on*, 2012, pp. 164-168.
- [30] V. H. Dang, "Etude des phénomènes de préclaquage et de claquage des huiles végétales, minérales et synthétiques : caractérisation des décharges aux interfaces," 2011.
- [31] A. M. Emsley, R. J. Heywood, M. Ali, and X. Xiao, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers .4. Effects of ageing on the tensile strength of paper," *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology*, vol. 147, pp. 285-290, 2000.
- [32] V. G. Arakelyan and A. M. Emsley, "Ageing of electroinsulating cellulosic materials. Part II. Chemistry, mechanisms and kinetics of cellulose decomposition products formation," 2009.
- [33] R. j. Liao, C. Tang, L. j. Yang, and S. Grzybowski, "Thermal aging micro-scale analysis of power transformer pressboard," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, pp. 1281-1287, 2008.
- [34] J. Rojas, M. Bedoya, and Y. Ciro, "Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications," in *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*, ed: Intech, 2015.
- [35] R. Gilbert, J. Jalbert, S. Duchesne, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 2: Thermally-upgraded insulating papers," *Cellulose*, vol. 17, pp. 253-269, 2010.
- [36] L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, and T. J. Painter, "Aging of oil-impregnated paper in power transformers," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 19, pp. 230-239, 2004.
- [37] T. A. Prevost, "Thermally upgraded insulation in transformers," in *Proceedings Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo, 2005.*, 2005, pp. 120-125.

- [38] M. C. Lessard, L. V. Niffterik, M. Masse, J. F. Penneau, and R. Grob, "Thermal aging study of insulating papers used in power transformers," in *Proceedings of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - CEIDP '96*, 1996, pp. 854-859 vol.2.
- [39] O. H. Arroyo, I. Fofana, J. Jalbert, and M. Ryadi, "Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, pp. 3625-3632, 2015.
- [40] N. Yamagata, K. Miyagi, and E. Oe, "Diagnosis of thermal degradation for thermally upgraded paper in mineral oil," in *Condition Monitoring and Diagnosis, 2008. CMD 2008. International Conference on*, 2008, pp. 1000-1004.
- [41] R. M. Morais, W. A. Mannheimer, M. Carballeira, and J. C. Noualhaguet, "Furfural analysis for assessing degradation of thermally upgraded papers in transformer insulation," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 6, pp. 159-163, 1999.
- [42] A. Miyoshi, "A New Additive for Improving the Thermal Aging Characteristics of Kraft Insulating Paper," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-10, pp. 13-17, 1975.
- [43] O. Biganska, "Etude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde," École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
- [44] K. B. Liland, M.-H. G. Ese, C. M. Selsbak, and L. Lundgaard, "Ageing of oil impregnated thermally upgraded papers," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2011, pp. 1-5.
- [45] D. R. Kimbrough and A. C. Jensen, "Using the Melamine Contamination of Foods To Enhance the Chemistry Classroom," *Journal of Chemical Education*, vol. 87, pp. 496-499, 2010/05/01 2010.
- [46] Wikipedia-contributors. (2017, 3 March ). *Kjeldahl method*.
- [47] E. Rodriguez, J. Jalbert, S. Duchesne, O. Arroyo, J. Cross, L. Lewand, *et al.*, "On the Experimental Determination of the Nitrogen Content of Thermally Upgraded Electrical Papers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017.
- [48] H. Provencher, "Analyse de la réponse diélectrique du complexe papier-huile dans les transformateurs de puissance," École de technologie supérieure, 2008.
- [49] M. Kortschot, "The role of the fiber in the structural hierarchy of paper," in *Fundamentals of Papermaking Materials Transactions of the Fundamental Research Symposium, 11th, Cambridge, UK*, 1997, pp. 351-399.
- [50] P. Verma, D. S. Chauhan, and P. Singh, "Effects on tensile strength of transformer insulation paper under accelerated thermal and electrical stress," in *2007 Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2007, pp. 619-622.
- [51] B. Shen, "Variation in the local structure and properties of paper," Master's thesis of Applied Science, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Canada, 2000.
- [52] K. Možina, S. Praček, and V. Bukošek, "Nonlinear behaviour of one-side coated paper: Static and dynamic viscoelastic properties," *Cellul. Chem Technol*, vol. 47, pp. 643-655, 2013.
- [53] J. Sirvio and I. Nurminen, "Systematic changes in paper properties caused by fines," *Pulp and Paper Canada* vol. 105, pp. 39-42, 2004.
- [54] R. Seth, "The measurement and significance of fines," in *ANNUAL MEETING-PULP AND PAPER TECHNICAL ASSOCIATION OF CANADA*, 2002, pp. C97-C102.
- [55] J. Carcedo, I. Fernández, A. Ortiz, I. A. Carrascal, F. Delgado, F. Ortiz, *et al.*, "Post-mortem estimation of temperature distribution on a power transformer: Physicochemical and mechanical approaches," *Applied Thermal Engineering*, vol. 70, pp. 935-943, 9/5/ 2014.

- [56] S. Varanasi, H. H. Chiam, and W. Batchelor, "Application and interpretation of zero and short-span testing on nanofibre sheet materials," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 27, p. 343, 2012.
- [57] C. P. McShane, K. J. Rapp, J. L. Corkran, G. A. Gauger, and J. Luksich, "Aging of Kraft paper in natural ester dielectric fluid," in *Dielectric Liquids, 2002. ICDL 2002. Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on*, 2002, pp. 173-177.
- [58] L. Yang, R. Liao, C. Sun, and H. Sun, "Influence of natural ester on thermal aging characteristics of oil-paper in power transformers," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 20, pp. 1223-1236, 2010.
- [59] C. Homagk, K. Mossner, and T. Leibfried, "Investigation on Degradation of Power Transformer Solid Insulation Material," in *2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2008, pp. 75-78.
- [60] L. S. Nasrat, N. Kassem, and N. Shukry, "Aging Effect on Characteristics of Oil Impregnated Insulation Paper for Power Transformers," *Engineering*, vol. Vol.05No.01, p. 7, 2013.
- [61] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, and T. Saha, "A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 2: tensile strength of cellulose insulation paper," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, pp. 429-435, 1995/01/01 1995.
- [62] I. Fofana, "50 years in the development of insulating liquids," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 29, pp. 13-25, 2013.
- [63] C. P. McShane, "Vegetable-oil-based dielectric coolants," *IEEE Industry Applications Magazine*, vol. 8, pp. 34-41, 2002.
- [64] R. L. Goyan, R. E. Melley, P. A. Wissner, and W. C. Ong, "Biodegradable lubricants," *Tribology & Lubrication Technology*, vol. 54, p. 10, 1998.
- [65] S. Singha, R. Asano, G. Frimpong, C. C. Claiborne, and D. Cherry, "Comparative aging characteristics between a high oleic natural ester dielectric liquid and mineral oil," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 149-158, 2014.
- [66] S. Smith, "Design and test experience with natural ester fluid for power transformers," in *2005/2006 IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exhibition*, 2006, pp. 35-36.
- [67] G. J. Pukel, G. Fleck, H. Pregartner, and R. Fritsche, "Safe and environmentally friendly large power transformer with ester " presented at the 2016 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Montreal, 2016.
- [68] I. Fofana, H. Borsi, and E. Gockenbach, "Fundamental investigations on some transformer liquids under various outdoor conditions," *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 8, pp. 1040-1047, 2001.
- [69] C. Perkasa, N. Lelekakis, J. Wijaya, and D. Martin, "Investigating bubble formation in vegetable and mineral oil impregnated transformer paper insulation systems," in *Universities Power Engineering Conference (AUPEC), 2012 22nd Australasian*, 2012, pp. 1-5.
- [70] M. Coulibaly, C. Perrier, M. Marugan, and A. Beroual, "Aging behavior of cellulosic materials in presence of mineral oil and ester liquids under various conditions," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, pp. 1971-1976, 2013.
- [71] L. Lundgaard, W. Hansen, S. Ingebrigtsen, D. Linhjell, and M. Dahlund, "Aging of Kraft paper by acid catalyzed hydrolysis," in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.*, 2005, pp. 381-384.
- [72] N. Azis, Q. Liu, and Z. Wang, "Ageing assessment of transformer paper insulation through post mortem analysis," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 845-853, 2014.



- [73] L. E. Lundgaard, W. Hansen, and S. Ingebrigtsen, "Ageing of Mineral Oil Impregnated Cellulose by Acid Catalysis," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, pp. 540-546, 2008.
- [74] S. Tenbohlen and M. Koch, "Aging performance and moisture solubility of vegetable oils for power transformers," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 25, pp. 825-830, 2010.
- [75] I. Fofana, J. N'cho, J. Olivares-Galvan, R. Escarela-Perez, and P. Georgilakis, "Comparative studies of the stabilities to oxidation and electrical discharge between ester fluids and transformer oils," in *North American Power Symposium (NAPS)*, 2011, 2011, pp. 1-4.
- [76] M. S. Shim, "Comparative evaluation of aging of insulating material in natural ester and mineral oil," in *2010 International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 2010, pp. 393-396.
- [77] M. S. Shim, J. I. Jung, J. S. An, S. H. Choi, Y. J. Seo, and C. S. Huh, "Tensile strength of electrical insulating paper in natural ester and mineral oil," in *2010 4th International Power Engineering and Optimization Conference (PEOCO)*, 2010, pp. 563-565.
- [78] Y. Jing, I. V. Timoshkin, M. P. Wilson, M. J. Given, S. J. Macgregor, T. Wang, *et al.*, "Dielectric properties of natural ester, synthetic ester midel 7131 and mineral oil diala D," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 644-652, 2014.
- [79] T. A. Prevost, "Dielectric properties of natural esters and their influence on transformer insulation system design and performance - An update," in *2009 IEEE Power & Energy Society General Meeting*, 2009, pp. 1-7.
- [80] H. M. Wilhelm, L. Tulio, R. Jasinski, and G. Almeida, "Aging markers for in-service natural ester-based insulating fluids," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 714-719, 2011.
- [81] J. Carcedo, I. Fernández, A. Ortiz, F. Delgado, C. J. Renedo, and C. Pesquera, "Aging assessment of dielectric vegetable oils," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 31, pp. 13-21, 2015.
- [82] A. Beroual and R. Tobazeon, "Propagation et generation des streamers dans les dielectriques liquides," *Revue de Physique Appliquee*, vol. 22, pp. 1117-1123, 1987.
- [83] C. T. Duy, O. Lesaint, A. Denat, and N. Bonifaci, "Streamer propagation and breakdown in natural ester at high voltage," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, pp. 1582-1594, 2009.
- [84] A. Denat, O. Lesaint, and F. M. Cluskey, "Breakdown of liquids in long gaps: influence of distance, impulse shape, liquid nature, and interpretation of measurements," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, pp. 2581-2591, 2015.
- [85] M. Unge, S. Singha, S. Ingebrigtsen, D. Linhjell, and L. E. Lundgaard, "Influence of molecular additives on positive streamer propagation in ester liquids," in *2014 IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, 2014, pp. 1-4.
- [86] Q. Liu and Z. D. Wang, "Streamer characteristic and breakdown in synthetic and natural ester transformer liquids with pressboard interface under lightning impulse voltage," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 1908-1917, 2011.
- [87] Q. Liu and Z. D. Wang, "Streamer characteristic and breakdown in synthetic and natural ester transformer liquids under standard lightning impulse voltage," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 285-294, 2011.
- [88] T. V. Oommen, "Vegetable oils for liquid-filled transformers," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18, pp. 6-11, 2002.
- [89] M. A. G. Martins and A. R. Gomes, "Comparative study of the thermal degradation of synthetic and natural esters and mineral oil: effect of oil type in the thermal degradation of insulating kraft paper," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 28, pp. 22-28, 2012.

- [90] K. Rapp, C. P. McShane, and J. Luksich, "Interaction mechanisms of natural ester dielectric fluid and Kraft paper," in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.*, 2005, pp. 393-396.
- [91] A. Abdelmalik, J. Fothergill, and S. Dodd, "Aging of Kraft paper insulation in natural ester dielectric fluid," in *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, 2013, pp. 541-544.
- [92] K. J. Rapp and J. Luksich, "Review of Kraft paper/natural ester fluid insulation system aging," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2011, pp. 1-4.
- [93] K. Rapp, A. Lemm, L. Orozco, and C. McShane, "Corrosive Sulfur phenomena mitigation by using natural ester dielectric fluids-field Experience in Latin America," in *Transmission and Distribution Conference and Exposition: Latin America, 2008 IEEE/PES*, 2008, pp. 1-6.
- [94] I. Fofana, V. Wasserberg, H. Borsi, and E. Gockenbach, "Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers.1. Investigation of mixed liquids," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18, pp. 18-31, 2002.
- [95] A. M. Emsley, "The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 44, pp. 343-349, 1994/01/01 1994.
- [96] V. G. Arakelyan, "Study of thermal aging of insulation fluids. Part 2: Calculation and practical use of the kinetic parameters of the aging process," *Russian Electrical Engineering*, vol. 79, pp. 37-45, 2008.
- [97] R. j. Liao, C. Tang, L. j. Yang, Y. Feng, and C. x. Sun, "Influence of the copper ion on aging rate of oil-paper insulation in a power transformer," *IET Electric Power Applications*, vol. 3, pp. 407-412, 2009.
- [98] M. Ali, C. Eley, A. M. Emsley, R. Heywood, and X. Xaio, "Measuring and understanding the ageing of kraft insulating paper in power transformers," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 12, pp. 28-34, 1996.
- [99] X. Zou, N. Gurnagul, T. Uesaka, and J. Bouchard, "Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 43, pp. 393-402, 1994/01/01 1994.
- [100] B. Noirhomme, M. C. Lessard, J. Jalbert, S. Besner, F. Brochu, and E. Dupuis, "Influence of transformer oil acidity on insulating paper degradation," in *2013 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, 2013, pp. 392-396.
- [101] V. G. Arakelyan and A. M. Emsley, "Ageing of electroinsulating cellulosic materials. Part I. Chemistry, mechanisms and kinetics of cellulose decomposition products formation," 2009.
- [102] I. Mladenovic and C. Weindl, *Empiric Approach for Criteria Determination of Remaining Lifetime Estimation of MV PILC Cables*: INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [103] V. G. Arakelyan, "Studies of thermal aging of insulating fluids: Part 1. Mechanisms and kinetics of aging," *Russian Electrical Engineering*, vol. 78, pp. 380-389, 2007.
- [104] T. Łojewski, P. Miśkowiec, M. Messori, A. Lubańska, L. M. Proniewicz, and J. Łojewska, "FTIR and UV/vis as methods for evaluation of oxidative degradation of model paper: DFT approach for carbonyl vibrations," *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, pp. 370-375, 9/5/ 2010.
- [105] J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, B. Morin, M. Ryadi, and R. Gilbert, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 3: extension of the study under temperature conditions over 120 °C," *Cellulose*, vol. 22, pp. 829-848, 2015.
- [106] C. Jing, D. Zhenyu, Xu Qun, L. Lina, and J. Rohrer, "Determination of Dicyandiamide in Milk Powder; Application note 1095," Thermo Fisher Scientific 2014.

- [107] J.-B. Zhang, Z.-C. Tan, S.-H. Meng, S.-H. Li, and L.-M. Zhang, "Heat capacity and thermal decomposition of dicyandiamide," *Thermochimica Acta*, vol. 307, pp. 11-15, 1997/11/24 1997.
- [108] B. Pahlavanpour, M. A. Martins, and A. D. Pablo, "Experimental investigation into the thermal-ageing of Kraft paper and mineral insulating oil," in *Electrical Insulation, 2002. Conference Record of the 2002 IEEE International Symposium on*, 2002, pp. 341-345.
- [109] R. Gilbert, J. Jalbert, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: Standard wood kraft insulation," *Cellulose*, vol. 16, pp. 327-338, 2009.
- [110] A. M. Emsley, R. J. Heywood, M. Ali, and C. M. Eley, "On the kinetics of degradation of cellulose," *Cellulose*, vol. 4, pp. 1-5, 1997.
- [111] P. Calvini, A. Gorassini, and A. L. Merlani, "On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation," *Cellulose*, vol. 15, pp. 193-203, 2007.
- [112] P. Calvini, "The influence of levelling-off degree of polymerisation on the kinetics of cellulose degradation," *Cellulose*, vol. 12, pp. 445-447, 2005.
- [113] H. L. Cox, "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials," *British Journal of Applied Physics*, vol. 3, p. 72, 1952.
- [114] J. He, "Quantitative study of paper structure at the fibre level for development of a model for the tensile strength of paper," Monash University, 2005.
- [115] A. M. Emsley and G. C. Stevens, "Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers," *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology*, vol. 141, pp. 324-334, 1994.
- [116] C. Perrier, "Étude des huiles et des mélanges à base d'huile minérale pour transformateurs de puissance—Recherche d'une mélange optimal," Ecole Centrale de Lyon, 2005.
- [117] R. J. Hamilton, C. Kalu, E. Prisk, F. B. Padley, and H. Pierce, "Chemistry of free radicals in lipids," *Food Chemistry*, vol. 60, pp. 193-199, 1997/10/01 1997.
- [118] N. J. Fox and G. W. Stachowiak, "Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation," *Tribology International*, vol. 40, pp. 1035-1046, 7// 2007.
- [119] M. Shahabuddin, M. A. Kalam, H. H. Masjuki, M. M. K. Bhuiya, and M. Mofijur, "An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination," *Energy*, vol. 44, pp. 616-622, 8// 2012.
- [120] J. Jalbert, "Étude de la dégradation accélérée par laser excimere de la cellulose pour le suivi du vieillissement des transformateurs de puissance," Ph. D., Université du Québec. INRS Énergie, Matériaux et Télécommunications, 2009.
- [121] N. Yamagata, K. Miyagi, and E. Oe, "Aging Effects on Mixture of Thermally Upgraded Paper and Kraft Paper in Mineral Oil," in *Proc. of the 16 th International Symposium on High Voltage Engineering*, 2009, pp. 781-785.
- [122] A. Schaut, S. Autru, and S. Eeckhoudt, "Applicability of methanol as new marker for paper degradation in power transformers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 533-540, 2011.
- [123] W. G. Lawson, M. A. Simmons, and P. S. Gale, "Thermal Ageing of Cellulose Paper Insulation," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-12, pp. 61-66, 1977.
- [124] M. C. Lessard, C. Lamarre, A. Gendron, and M. Masse, "Determination of paper degradation by-products by direct injection on an HPLC column," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1995. Annual Report., Conference on*, 1995, pp. 230-234.
- [125] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, and T. Saha, "A study of the degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part III: Degradation products of cellulose



- insulation paper," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 51, pp. 211-218, 1996/02/01 1996.
- [126] J. Jalbert, R. Gilbert, P. Tétreault, B. Morin, and D. Lessard-Déziel, "Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4- $\beta$ -glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system," *Cellulose*, vol. 14, pp. 295-309, 2007.
  - [127] J. Jalbert, R. Gilbert, Y. Denos, and P. Gervais, "Methanol: A Novel Approach to Power Transformer Asset Management," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 27, pp. 514-520, 2012.
  - [128] S. Liang, R. Liao, L. Yang, J. Li, C. Sun, and H. Sun, "Thermal Aging Characteristics of Natural Ester Impregnated Kraft Paper and Thermally Upgraded Paper Insulation," in *High Voltage Engineering and Application, 2008. ICHVE 2008. International Conference on*, 2008, pp. 426-429.
  - [129] C. McShane, J. Corkran, K. Rapp, and J. Luksich, "Aging of paper insulation retrofilled with natural ester dielectric fluid," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003. Annual Report. Conference on*, 2003, pp. 124-127.
  - [130] T. V. Oommen and T. A. Prevost, "Cellulose insulation in oil-filled power transformers: part II maintaining insulation integrity and life," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 22, pp. 5-14, 2006.
  - [131] K. L. N. Murthy, F. Mohammad, and S. S. Reddy, "Ageing rate of paper insulation in transformer on its mechanical strength," *Int. Conf. Mech. Industrial Eng*, vol. 2, pp. 13-15, 2012.
  - [132] J. Jalbert, S. Duchesne, E. Rodriguez-Celis, P. Tétreault, and P. Collin, "Robust and sensitive analysis of methanol and ethanol from cellulose degradation in mineral oils," *Journal of Chromatography A*, vol. 1256, pp. 240-245, 9/21/ 2012.
  - [133] M. Ryadi, M.-C. Lessard, and J. Jalbert, "Power Transformers Ageing Diagnostic: Methanol from the Lab to the Field," presented at the Techcon North America, Houston texasa, 2017.
  - [134] M. C. Bruzzoniti, R. Maina, R. M. De Carlo, C. Sarzanini, and V. Tumiatti, "GC Methods for the Determination of Methanol and Ethanol in Insulating Mineral Oils as Markers of Cellulose Degradation in Power Transformers," *Chromatographia*, vol. 77, pp. 1081-1089, 2014.
  - [135] E. Rodriguez-Celis, J. Jalbert, S. Duchesne, B. Noirhomme, M. Lessard, and M. Ryadi, "Chemical markers use for diagnosis and life estimation of power transformers, a preliminary study of their origins," in *CIGRE Canada conference, Montreal, Canada*, 2012.
  - [136] E. M. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, J. Jalbert, and M. Ryadi, "Understanding ethanol versus methanol formation from insulating paper in power transformers," *Cellulose*, vol. 22, pp. 3225-3236, 2015.
  - [137] M. C. Lessard, J. Jalbert, and M. Ryadi, "Establishing correction factors for the partitioning of furanic derivatives between oil and paper insulation," in *2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2013, pp. 132-135.
  - [138] J. Jalbert, M. C. Lessard, and M. Ryadi, "Cellulose chemical markers in transformer oil insulation Part 1: Temperature correction factors," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, pp. 2287-2291, 2013.
  - [139] CIGRE, "Technical Brochure 436: "Experiences in Service with New Insulating Liquids" Cigre Working Group A2.35," pp. 1-94, 2010.
  - [140] O. H. Arroyo, I. Fofana, and J. Jalbert, "Relationship between some chemical markers and the mechanical properties of the solid insulation used in power transformers," in *2014 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, 2014, pp. 348-352.

- [141] O. H. Arroyo, J. Jalbert, I. Fofana, and M. Ryadi, "Temperature dependence of methanol and the tensile strength of insulation paper: kinetics of the changes of mechanical properties during ageing," *Cellulose*, vol. 24, pp. 1031-1039, 2017.
- [142] M. Darveniza, T. K. Saha, D. J. T. Hill, and T. T. Le, "Investigations into effective methods for assessing the condition of insulation in aged power transformers," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 13, pp. 1214-1223, 1998.
- [143] X. Zou, T. Uesaka, and N. Gurnagul, "Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process," *Cellulose*, vol. 3, pp. 243-267, 1996.
- [144] X. Zou, T. Uesaka, and N. Gurnagul, "Prediction of paper permanence by accelerated aging II. Comparison of the predictions with natural aging results," *Cellulose*, vol. 3, pp. 269-279, 1996.
- [145] N. Gurnagul, R. Howard, X. Zou, T. Uesaka, and D. Page, "The mechanical permanence of paper: a literature review," *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 19, pp. J160-J160, 1993.
- [146] A. M. Emsley and G. C. Stevens, "Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose," *Cellulose*, vol. 1, pp. 26-56, 1994.
- [147] K. J. Rapp and J. Luksich, "Reaction rates of paper aged in natural ester dielectric fluid," in *2001 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Cat. No.01CH37225)*, 2001, pp. 209-212.
- [148] C. P. McShane, J. L. Corkran, K. J. Rapp, and J. Luksich, "Aging of paper insulation retrofilled with natural ester dielectric fluid," in *2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2003, pp. 124-127.
- [149] H. P. Gasser, C. Krause, M. Lashbrook, and R. Martin, "Aging of pressboard in different insulating liquids," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2011, pp. 1-5.
- [150] G. K. Frimpong, T. V. Oommen, and R. Asano, "A survey of aging characteristics of cellulose insulation in natural ester and mineral oil," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 27, pp. 36-48, 2011.
- [151] C. McShane, K. Rapp, J. Corkran, and J. Luksich, "Aging of cotton/Kraft blend insulation paper in natural ester dielectric fluid," *TechCon Asia-Pacific*, pp. 7-9, 2003.
- [152] C. P. McShane, K. J. Rapp, J. L. Corkran, G. A. Gauger, and J. Luksich, "Aging of paper insulation in natural ester dielectric fluid," in *Transmission and Distribution Conference and Exposition, 2001 IEEE/PES*, 2001, pp. 675-679.
- [153] J. Tokunaga, H. Koide, K. Mogami, and T. Hikosaka, "Comparative studies on the aging of thermally upgraded paper insulation in palm fatty acid ester, mineral oil, and natural ester," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 258-265, 2016.
- [154] B. Garcia, T. Garcia, V. Primo, J. C. Burgos, and D. Urquiza, "Studying the loss of life of natural-ester-filled transformer insulation: impact of moisture on the aging rate of paper," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 33, pp. 15-23, 2017.
- [155] U. M. Rao, Y. R. Sood, and R. K. Jarial, "Review on ester based dielectric liquids for transformer insulation technology," in *2015 International Conference on Condition Assessment Techniques in Electrical Systems (CATCON)*, 2015, pp. 1-6.
- [156] H. Borsi and E. Gockenbach, "Properties of ester liquid Midel 7131 as an alternative liquid to mineral oil for transformers," in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.*, 2005, pp. 377-380.
- [157] S. Matharage, Q. Liu, Z. Wang, C. Krause, P. Smith, and P. Mavrommatis, "Methanol and furan detections in a gas to liquid hydrocarbon oil for indicating cellulose insulation ageing," in *Dielectrics (ICD), 2016 IEEE International Conference on*, 2016, pp. 601-604.

- [158] M. Mesias and F. J. Morales, "Analysis of furan in coffee," *Coffee in Health and Disease Prevention*, vol. 110, pp. 1005-1011, 2015.
- [159] M. Grela, V. Amorebieta, and A. Colussi, "Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2, 5-dimethylfuran. The stability of the furan ring," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, pp. 38-41, 1985.
- [160] O. H. Arroyo-Fernández, I. Fofana, J. Jalbert, E. Rodriguez, L. B. Rodriguez, and M. Ryadi, "Assessing changes in thermally upgraded papers with different nitrogen contents under accelerated aging," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 24, pp. 1829-1839, 2017.
- [161] Pike-Technologies, "ATR – Theory and Applications: Application note #611 " 2011.
- [162] R. Saldivar-Guerrero, E. N. Cabrera-Alvarez, U. Leon-Silva, F. A. Lopez-Gonzalez, F. Delgado, H. Lara-Covarrubias, *et al.*, "Quantitative Analysis of Ageing Condition of Insulating Paper Using Infrared Spectroscopy," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, p. 5, 2016.

## ANNEXE- DEUXIEME PARTIE DE LA THESE

Articles publiés dans le cadre de cette thèse

Article A : **O. H. Arroyo**, I. Fofana, J. Jalbert, et M. Ryadi, "Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 22, pp. 3625-3632, 2015.doi: 10.1109/TDEI.2015.005386

Article B: **O. H. Arroyo**, J. Jalbert, I. Fofana, et M. Ryadi, "Temperature dependence of methanol and tensile strength of insulation paper: Kinetics of the changes of mechanical properties during the ageing," Cellulose (2017) 24: 1031. doi:10.1007/s10570-016-1123-7

Article C: **O. H. Arroyo**, I. Fofana, J. Jalbert, L. B. Rodriguez, E. M. Rodriguez et M. Ryadi "Assessing Changes of Thermally Upgraded Papers with Different Nitrogen Content under Accelerate Aging", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 24, pp. 1829-1839, 2017. DOI: 10.1109/TDEI.2017.006449

Article D: **O. H. Arroyo**, I. Fofana, J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, S. Gagnon et M. Ryadi "Aging characterization of electrical insulation papers impregnated with synthetic ester and mineral oil: correlations between mechanical properties, depolymerization and some chemical markers", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Nov 2017.

Article de conférences avec arbitrage

Article E: **O. H. Arroyo**, I. Fofana et J. Jalbert, "Relationship between some chemical markers and the mechanical properties of the solid insulation used in power transformers," in 2014 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), 2014, pp. 348-352. doi:10.1109/EIC.2014.6869407

## ANNEXE 1 - ARTICLE A

O. H. Arroyo, I. Fofana, J. Jalbert, et M. Ryadi,

**Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging**, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 22, pp. 3625-3632, 2015. doi: 10.1109/TDEI.2015.005386

# Relationships between Methanol Marker and Mechanical Performance of Electrical Insulation Papers for Power Transformers under Accelerated Thermal Aging

**Oscar H. Arroyo, Issouf Fofana**

Canada Research Chair on Insulating Liquids and Mixed Dielectrics for Electrotechnology (ISOLIME)  
Université du Québec à Chicoutimi  
555, boulevard de l'Université  
Chicoutimi, Québec, G7H 2B1, Canada

**Jocelyn Jalbert**

Institut de recherche d'Hydro-Québec  
1800 boulevard Lionel-Boulet  
Varenes, Québec, J3X 1S1, Canada

and **Mohamed Ryadi**

Électricité de France, R&D  
1 avenue du General de Gaulle  
Clamart, 92141, France

## ABSTRACT

The mechanical performance of two commercial papers used as solid insulation in power transformers, namely standard Kraft and a thermally upgraded Kraft paper, were studied during accelerated aging in Luminol oil at 170 °C. The results show a relationship between the degree of polymerization and the mechanical properties measured by tensile testing. A linear relationship was found between the mechanical properties of paper, the tensile index (Tidx), and the concentration of methanol present in the oil. The methanol chemical marker has been proven to be an accurate assessment tool for the aging of cellulosic paper.

The results show a promising tool for correlating the methanol concentration in oil, as an indirect indicator, with the mechanical performance of the paper. This approach can be used to monitor the real state of the cellulose chains in the power transformer insulation paper.

**Index Terms** – Alcohol markers, mechanical properties, tensile index, power transformer, degree of polymerization, methanol, ethanol.

## 1 INTRODUCTION

**POWER** transformers are the most important elements in modern electrical grid. They are vital assets as part of the electric power generating facilities worldwide.

The demand for electricity is continuously growing, thus resulting in a significant number of power transformers in service and being installed. Properly designed power transformers have an average service life of 25 to 35 years depending on loading, temperatures and maintenance. There are cases where power transformers with adequate maintenance can reach a lifespan of around 60 years [1]. However, several large power transformers built during the

60's and 70's are considered to be close to the end of their design life. From this perspective, it is necessary to develop accurate and reliable tools to assess and predict the evolution and remaining lifespan of power transformers and to avoid failures of old units with the resulting consequences.

These days, even with the continuous advance in power transformer control, automation and design, the general configuration of large power transformers, including their components and materials, remains almost unaltered from the first commercial versions. With respect to the transformer insulation system, inexpensive paper, pressboard and oil continue to be used as the elements that make up that part of the transformer. Oil impregnated paper has good electrical and mechanical properties which favor its use as insulating material. Its good dielectric strength is not affected even when the paper loses some of its mechanical performance [2].



Multiple factors influence the lifespan of power transformers (electrical, mechanical and thermal stresses). These factors interact with the components of the insulation system, accelerating the normal aging of the oil and paper. Fortunately, the oil can be reclaimed or eventually changed when necessary without stopping the operation of the transformer.

However, the solid part of the insulation system (paper and pressboard) cannot be monitored or changed once the transformer is built. For this reason, paper composed mainly of pure cellulose is one of the most critical constraints for predicting and assessing the power transformer's remaining service life. Therefore, the lifespan of the solid insulation is particularly related to the overall effectiveness of the actual transformer.

Paper is basically a mat of cellulose fibers composed of bundles of cellulose molecules joined by hydrogen bonds that connect hydroxyl (-OH) groups among adjacent cellulose molecules. The cellulose molecule consists of a linear chain of glucose molecules joined by glycosidic bonds [3].

Paper is an anisotropic fibrous structure that has different regions (amorphous and crystalline) with different morphologies. This diversity produces variations during the measurement of mechanical properties. The mechanical strength of cellulose paper is a combination of different factors: the strength of the fibers (cellulose fibers and fibrils) and the strength of the fiber-to-fiber bonds. These interfiber bonds are arranged by the remaining lignin and hemicellulose that compose the paper. Based on these factors, the failure mechanics of paper develop through the following two tracks: the interfiber bonds fail in a weak bonded paper or individual fibers fail in a strongly bonded paper [4].

The pulp and paper industry is focused on bringing a final paper product with the most homogeneous characteristics, even if the paper is a porous, anisotropic material with an inhomogeneous structure. Nevertheless, at the macroscopic level, paper appears to be a continuous and ordered material.

At the molecular level, paper consists of an intricate and complex group of cellulosic fibers bound together by hydrogen bonds. During the manufacture of paper, local variations in the grammage (paper density), fiber orientation distribution, pore distribution and interfiber strength (bonded area among individual cellulose fibers) produce zones denoted as mesostructures. The mesostructures are niches where the paper will start to fail under mechanical stress [4].

This local effect needs to be added to the normal deterioration suffered by the cellulose fibers and interfibre bonding due to typical aging that affects the paper. In summary, the values obtained from the measurement of paper strength are averages. In contrast, the rupture of the paper is not controlled by the average values but by lower values detected in a specific region due to the local variations mentioned above [4].

Many studies have been reported that explore the progression of normal aging of the oil-paper insulation system.

Although the aging of paper in oil is not yet fully understood, some of the mechanisms involved in the aging process have been described in the literature. Oxidation, thermal degradation and acid hydrolysis degrade or depolymerize cellulose simultaneously during the entire aging event. Among them, acid hydrolysis is considered to be the main mechanism responsible for cellulose aging [5].

Among the tools used to assess the condition of paper is the measurement of the degree of polymerization ( $DP_v$ , average number of glucose units per cellulose chain). This technique is accurate in evaluating the condition of paper. The mechanical strength of paper is related to the average  $DP_v$ . For new Kraft paper,  $DP_v$  ranging from 1300-1000 is measured; the mechanical strength is considered constant between 1000 and 500. After the  $DP_v$  drops to 500, the strength and  $DP_v$  decrease to show a linear relationship [2]. When the  $DP_v$  values are between 200 and 150, the paper cannot withstand additional mechanical stress (e.g vibration inside the transformer), even when its dielectric strength has not degraded. At this point the paper and the transformer itself are at high risk of experiencing a total failure.

Unfortunately, the main limitation of this technique is obtaining paper samples from an operating transformer. As a result of this situation, there are other indirect methods for monitoring the condition of paper. Dissolved gas analysis (DGA) is used to measure the concentration of carbon oxides generated by cellulose degradation. However, the generation of carbon oxides is not specific to cellulose since the long-term oxidation of oil also produces them [6]. Another current technique is the analysis of furanic composites. After a complex process, the glucose molecule, which is not soluble in oil, degrades into different types of furan derivatives. Some of these are available to be used as chemical markers based on their polarity and solubility in oil. 2-furaldehyde (2-FAL) is a specific furan chemical marker of cellulose degradation. A high concentration of 2-FAL indicates a high level of degradation in paper. However, some disadvantages of 2-FAL are its low sensitivity in the aging of thermally upgraded (TU) paper (more often used by new transformers), along with its exponential behavior. The 2-FAL concentration in oil shows a noticeable increase only with the extreme aging of paper ( $DP_v \leq 400$ ) [13].

In an effort to overcome these drawbacks, other chemical markers are being investigated. Methanol, which is found in oil, is an excellent aging marker for standard Kraft and TU papers. The generation of methanol is proportional to the scissions of the glycosidic bonds in the cellulose chain. Based on methanol levels, the condition of the paper can be tracked at every stage, from the initial state of aging to the end. Also, a relationship between the concentration of methanol in oil and the  $DP_v$  of aged paper within the transformer has recently been reported [7]. In the case of ethanol, its generation is related to a specific fault in the paper, such as a hot spot. However, even though  $DP_v$  is an excellent tool for assessing the condition of cellulose fibers in paper at the molecular level, no relationship has been found between the analysis of chemical markers and the ultimate mechanical properties of the paper; i.e. no macro scale analysis has been performed.

In the present work, two different types of papers, standard Kraft and TU Kraft paper, were studied under an accelerated aging protocol. In both cases, the levelling-off degree of polymerization (LODP), which corresponds to the length of the crystalline region (crystallite), was reached in order to obtain a full picture of paper aging. The relationship between the alcohol markers,  $DP_v$  and the mechanical properties of the oil-impregnated paper sample are presented.

## 2 AGING CELL SETUP

### 2.1 MATERIALS

In this study, the following materials were used to prepare the aging cells:

Inhibited iso-paraffin synthesized insulating fluid Luminol TR/TR-I (Luminol), by Petro-Canada, with an initial acidity of 0.001 mg KOH/g, was used to impregnate the paper samples. Due to a specific refining process, Luminol has a higher oxidation stability that produces less acidity than other mineral oils [8]. In addition, Luminol meets the Type I to IV performance requirements as required by the norm CSA C50-08 for oxidation stability.

The characteristics of the Munksjö (standard Kraft) and Rotherm (TUK) papers that were studied are presented in Table 1.

Table 1. Physical properties of the studied papers.

Name	Munksjö EG	Rotherm CE
Manufacturer	Munksjö AB	Tullis Russel
Type	Kraft (5A2-1H1)	Kraft TUK(Insuldur)
Grammage (g/m <sup>2</sup> )	40	62
Thickness (μm)	50	75
N <sub>2</sub> (%)	0.04	1.15
H <sub>2</sub> O (%)	1.25	0.96
DP <sub>v,o</sub> (Initial DP <sub>v</sub> )	1222	1048
LODP	159	179

The paper samples were cut into 25.4 mm x 130 mm strips using a twin-blade cutter (TMI brand).

Homemade paper holders were used to keep the paper samples free of folds during the aging process. They were made using magnetic copper wire (type HF, AWG 14) to form coils and copper tubing (3.17 mm OD, 2.41 mm ID) to create the rest of the holder. Paper samples (13 per holder) were placed between the coil turns to allow oil to flow freely among the samples (Figure 1).

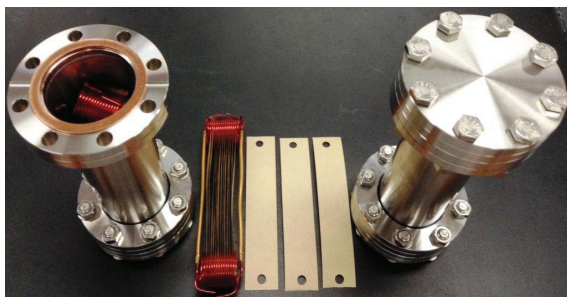


Figure 1. Aging cell and copper holder with paper samples.

The aging cells were created using assembly nipple spools, used for ultra-high vacuum applications (304L stainless steel cylindrical tube (diam. of 47 mm x 163 mm) from Kurt J. Lesker). In addition, the cells were made of two stainless steel vacuum flanges, two copper gaskets with a set of bolt and nuts (closed manually and then with a torque wrench) to close both sides. This setup (Figure 1) ensures hermeticity at high temperatures and prevents gas leakage from the aging cells [9]. The mass distribution of the materials inside the aging cells is presented in Table 2.

Table 2. Mass distribution of materials in aging cells

Name	Munksjö EG	Rotherm CE
Paper (g)	1.85	2.70
Oil (g)	225	225
Copper (g)	55	55
Ratio Oil/Paper	121.6	83.3

### 2.2 SAMPLES CONDITIONING AND AGING CONDITIONS

Both the paper and the oil were conditioned to equilibrium with dry air at 0.9% relative humidity (RH) inside a double glove box (Vacuum Atmosphere Company, model VTB 15x24) at 20.8°C before being introduced into the aging cells.

The holders with the paper strips were placed in the antechamber of a double glove box under vacuum atmosphere and at 40°C for 48 hours. This first step of the drying process reduces the original relative humidity (RH) of the paper from more than 1% RH to less than 0.5% RH. The paper samples were then moved from the antechamber to the glove box itself. There, the paper specimens were conditioned to reach the nominal 0.9% RH for at least one week. However, the absolute water content (%) was measured at the start of the aging experiments (see Table 1) according to ASTM D3277.

A glass bottle containing Luminol was also conditioned under constant agitation (via a magnetic stirrer) at atmospheric pressure in the glove box for at least 24 hours. When the oil and paper reached the required equilibrium, the stainless steel aging cells were introduced into the glove box. The holder with the paper specimens and 270 mL of oil (using a pipette) were added to each cell. An air blanket was left in the cell to compensate for the thermal expansion of the oil. The aging cells at air atmosphere were closed inside the glove box to avoid introducing external sources of humidity.

The stainless steel aging cells were placed inside an air-forced oven (Salvis lab, type tc-100s), and the temperature was maintained at 170 °C during aging. The cells were removed at different times for analysis. They were then cooled and maintained at 17 °C for 24 hours before extracting the oil aliquots for analysis. Once opened, the cells were not returned to the oven. The temperature of 170°C was selected because quick degradation would be noticed in paper. Moreover, it was demonstrated that the degradation is governed by a single reaction pattern, and the same mechanism and behavior of degradation of laboratory aging from 70 to 210 °C [10]. Therefore the use of



accelerated aging test at a high temperature, 170 °C, is effective for estimating the insulation condition of normal operating transformers. An advantage of this new aging cell consists in an improvement in hermeticity tested at high temperatures. This closure, which prevents air from entering and the loss of volatile compounds, was an issue when glass aging cells were used in a preliminary aging study [9].

### 2.3 ANALYSIS TECHNIQUES

The following analysis and measurements were performed:

#### 2.3.1 CHEMICAL MARKERS

Alcohol markers (methanol and ethanol) were analyzed using headspace gas chromatography with mass spectrometry detection. A comprehensive description of the method is available at Jalbert et al. 2012 [11]. Oil aliquots (10 mL) were taken immediately after opening the aging cells to avoid the loss of volatile compounds.

#### 2.3.2 OIL ACIDITY AND WATER CONTENT

Oil samples were analyzed to measure the neutralization number by titration according to ASTM D974 and to measure the water content in oil by coulometric Karl Fischer titration according to ASTM D1533.

#### 2.3.3 TENSILE INDEX OF THE PAPER

The pulp and paper industries have adopted the concept of standard tensile strength for measuring the inherent strength of paper in order to evaluate end products for different applications. The tensile index (Tidx) is one of the standards used to measure the inherent mechanical properties of paper. The Tidx measures the force at break per unit of the width of paper divided by the specimen grammage. The grammage of paper (in g/m<sup>2</sup>) is its density, i.e., its mass divided by a square meter of paper.

The tensile strength test was performed using ASTM D828 designed to assess the tensile strength of paper and pressboard at a constant elongation rate. The specific parameters needed to perform the test are listed in ASTM D828. The values used were for a specimen with a width of 25.4 mm and effective specimen length (grip separation at start of test) of 50 mm. A value of 50 mm was chosen instead of 100 mm to avoid an edge effect. The paper sample has two holes at each extremity for the copper holders. The nominal specimen length was 130 mm while the rate of grip separation during test was set to 7 mm/min.

Thirteen paper samples per aging point were measured; at least eight validated quantities were used to obtain an average value. The other values were rejected due to local failure and conditions from ASTM D828.

The tensile index of the specimen was measured using a tension tester machine (Testing Machine Inc Series 84-76). Before testing, the papers were de-oiled using a bath of distilled hexane, after which the papers were conditioned under air at room temperature (21 °C) inside a laboratory hood for at least 48 hours.

#### 2.3.4 VISCOSIMETRIC DEGREE OF POLYMERIZATION

After the measurement of the tensile index, the remaining paper samples were collected and shredded to measure their degree of polymerization. The average viscometric degree of polymerization is based on ASTM D4243. Two measurements per analyzed point were performed to obtain an average value.

## 3 RESULTS AND DISCUSSIONS

Visual observation of the samples showed a change in color from an original light brown typical of Kraft papers to a dark brown color at the end of the aging. The software package "Curve Expert Professional v. 1.6.8" was used for curve fitting.

Figure 2 shows the evolution of the degree of polymerization and methanol concentration with the aging time for both types of paper. The aging duration for the standard Kraft and TUK papers was 784 and 1288 hours respectively for reaching their LODP values.

The DP<sub>v</sub> of the TUK paper decreased slower than for the standard Kraft paper due to the presence of the nitrogen containing thermally upgrading agent that slows down the aging mechanism. However, at a longer aging time, both papers reached a similar level of DP<sub>v</sub> values.

The absolute values of the methanol concentration in the oil of cells containing TUK paper were higher than the values for the standard Kraft paper. This large difference occurred because the generation of methanol is directly proportional to the number of scissions in the cellulose chains. In the case of the TUK paper, its grammage or density is 50% greater than the standard Kraft paper; thus, more cellulose chains were accessible to be broken and to produce methanol molecules. To overcome this disparity, the methanol concentration values were normalized by their respective paper grammage, as shown in the figure. In addition, the differences in methanol concentrations can be explained by the partition effect [12]. A higher migration rate of methanol in oil was observed when TUK paper was used in comparison with standard Kraft paper. This phenomenon is probably due to the presence of nitrogen compounds in TUK papers that modify the partitioning of methanol between two phases [13], whereby differences in paper composition, humidity, etc. can also modify the migration behavior of methanol molecules from the paper to the oil.

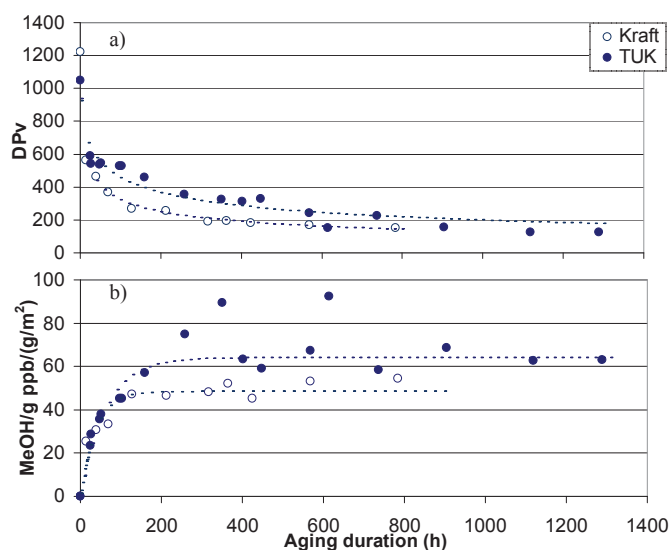
In the very first part of the curves for methanol presented in Figure 2, a linear progression of methanol was assessed. This relationship agrees with the methanol generation model [13] that showed a direct relationship between the number of scissions of glycosidic bonds in the cellulose chains and the generation of methanol over time. At a certain point, the methanol production reached a plateau and stabilized. At that point, the degradation of the paper has reached more stable crystalline regions and the plateau in methanol behavior is expected because of the availability of the bonds. This behavior has been observed in previous studies [10], [13] and it could also be attributed to a modification of the methanol paper/oil partitioning due to a build-up of oil oxidative products in the liquid phase. However, this behavior has only been observed when the paper insulation

has reached its end of life for an application in transformers.

Because the LODP was reached, this figure gives a complete representation of how methanol is generated, due mainly to the aging mechanics of acid hydrolysis.

The concentration of methanol allows the different aging steps to be tracked, from the initial rapid rate of degradation followed by the slow progression to a steady rate, in both standard Kraft paper and thermally upgraded Kraft papers. For the curve fitting of TUK of Figure 2b, three unusual and unknown high values of MeOH were not taken into account.

The generation of ethanol during aging was also measured but is not being presented here. Concentrations between 150 and 200 ppb were registered for both types of papers. These low values could be related to the absence of an abnormal aging event, such as a hot spot, during the experiment's duration [14]. The generation of ethanol was not affected by a higher grammage of the TUK paper or the additional nitrogen present in this paper.

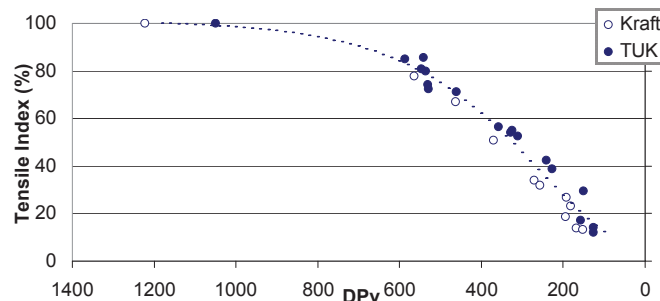


**Figure 2.** a) Evolution of the degree of polymerization and b) Generation of methanol in standard Kraft and TUK papers.

Figure 3 shows the correspondence between the degree of polymerization and the remaining percentage of the tensile index in both types of paper. The correlation curve appears in two distinct sections. In the first section, the degree of polymerization decreases without a very significant change in mechanical strength or tensile index of the paper. This behavior is in agreement with the initial accelerated loss of  $DP_v$  over time for both types of paper. The faster initial degradation is related to the amorphous regions of cellulose; i.e., due to their accessibility, they are easily degraded. The Kraft paper has a high degree of crystallinity and morphology [15]. Therefore, the papers maintain their mechanical properties at this level even if there is loss of  $DP_v$ . The first section of the curve implies that the mechanical performance is based mainly on the strength of the crystalline regions of cellulose and the fiber-to-fiber bonds. In the second section of the curve, a linear correlation was established between the  $DP_v$  and the tensile index. The reduction in the degree of polymerization controlled the loss of the paper's mechanical

strength; at this level of aging, most of the amorphous regions were degraded and the crystalline regions endured the aging process better. However, the presence of more scissions in the cellulose chains at the molecular level also has an impact at a macro level by decreasing the paper strength.

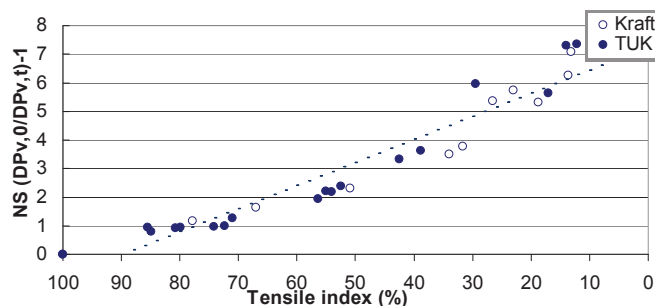
For both papers, the correlation converged into one curve. Even with the difference in composition and grammage, the correlation at the molecular level between the two parameters,  $Tidx$  and  $DP_v$ , appears to be intrinsic. The final section of the curve reached values slightly lower than the LODP, around 160. At this level of degradation the mechanical performance of paper lost more than 80% of the initial value. Reaching LODP gives the full picture of the aging process; the degradation in this case was mainly driven by acid hydrolysis. At this point, the paper samples were very fragile and could not carry any large load. The loss of sample mass was negligible (the grammage of the dried and de-oiled papers was measured before and after aging), which indicates that the cellulose crystalline structures were present but had lost their ability to support an external load. However, even at this low mechanical strength level, the paper is expected to maintain its insulating strength [2]



**Figure 3.** Correlation between tensile index and  $DP_v$  for standard Kraft and TUK papers.

Figure 4 shows the relationship between the average number of scissions (NS) in cellulose chains and the remaining tensile index in both types of paper. The NS was calculated as the division of  $DP_{v,0}$  by the value of  $DP_v$  at different times minus one.

The progression in times of the NS and  $Tidx$  were opposite; when these two parameters are presented together, a linear correlation was found, as shown in a previous study [9]. This linear correlation relates the number of scissions in the cellulose chain with the mechanical performance of paper. The number of scissions increased linearly over time (not shown here) for both types of papers. In the case of the standard Kraft paper, the rate of degradation was higher than for the TUK paper. This difference was because the addition of extra nitrogen and higher grammage in TUK paper slowed down the aging process. However, after a longer aging period, both papers reached a similar average number of scissions per cellulose chain. The average number of scissions in cellulose that corresponds to a zone where the paper has lost its mechanical strength is  $NS \sim 5.5$ , where there is only 20% of initial paper strength, independent of the type of paper. Again, these two parameters with different levels of influence (molecular and macro level) show a direct relationship between them.

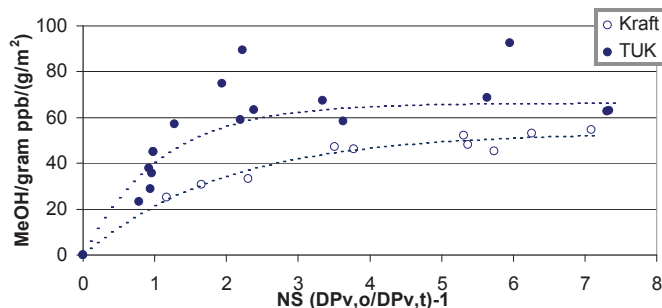


**Figure 4.** Relationship between number of scissions and tensile index of standard Kraft and TUK papers.

Figure 5 shows the correlation between the concentration of methanol and the evolution of the number of scissions. These correlations show linear behavior in the first part of the curve between these two parameters.

The methanol levels were normalized to compensate for the differing grammage for both papers. In this case, two curves were generated for each type of paper, even after the normalization by grammage. This difference in values can be attributed to the partition effect, whereby different conditions of the aging process such as composition, initial water content, cell internal pressure or other factors influence the migration of the methanol molecules from the cellulose to the oil.

For both papers (standard Kraft and TUK), an initial linear relation between the number of scissions and the normalized methanol is observed up to methanol values of  $\sim 50$  ppb/(g/m<sup>2</sup>) for standard Kraft paper and 60 ppb/(g/m<sup>2</sup>) for TUK paper. A plateau is subsequently reached where the degradation of cellulose slows down and the concentration of methanol does not increase. This initial linear relationship was observed in a previous study [13].



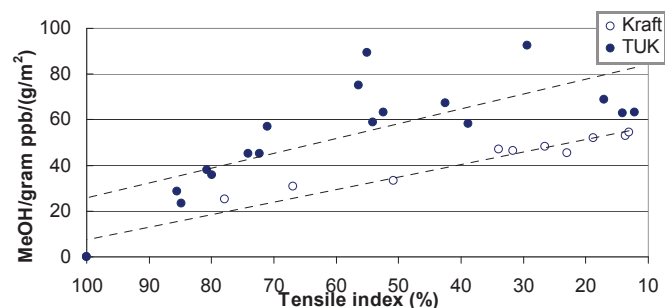
**Figure 5.** Correlation between the concentrations of methanol normalized by the grammage and the number of scissions of standard Kraft and TUK papers.

Figure 6 shows the relationship between the generation of methanol normalized by the paper grammage and the remaining percentage of the paper's tensile index. In both cases a linear relation was found as expected, based on the previous linear correlation between the concentration of methanol and NS and the correlation between the Tidx and NS. A previous attempt [9] to reach a distinct linear relationship between methanol and tensile strength was unsuccessful due to a leak of the volatile compounds, including methanol, from the aging cells.

Two quasi-parallel linear correlations were generated in this study for the standard Kraft and TUK paper; this difference can be explained by the effect of the partition phenomenon or

migration of the methanol molecules from the paper to the fluid. However, the direct description of mechanical performance (macro level property) with a chemical marker at the molecular level is clear.

This relationship also proves the strong and reliable potential of using methanol as a chemical marker of aging in standard Kraft and TUK papers. This correlation should be further explored in order to determine its potential as a tool for assessing the condition of the paper in power transformers still in service.



**Figure 6.** Correlation between the methanol concentrations normalized by paper grammage and the remaining tensile index of standard Kraft and TUK papers.

The evolution of the acidity and water in the fluid during the aging process was also analyzed. The values of acidity for both types of papers were evaluated as very low due in part to the fluid's high stability to oxidation. Indeed, the color and appearance of the Luminol is clear even after 1000 hours of aging at 170 °C. The effect of the low acidity in the paper can also explain the longer time needed to reach a complete degradation (DP<sub>v</sub> of 200) of the samples in comparison with other studies in which the samples were impregnated with mineral oil. In addition, in this study the cells were filled to full capacity, compared to a binary atmosphere (gas/liquid) formed when mineral oil was used in [13]. The water content in the fluid was around 10 ppm for both types of paper. However, the water content was probably higher during the aging and decreased after cooling down migrating towards the paper. At these conditions, the mechanics of acid hydrolysis could also have been slowed down.

The 2-FAL analysis was also performed; however, 2-FAL could not be detected. This might be due to the fact that at this high temperature, the 2-FAL had further changed into another molecule, such as furan, which was observed for both types of papers. This hypothesis should be further studied.

## 4 CONCLUSIONS

Three linear relationships were established in this study. The direct correlation between the generation of methanol and the number of scissions proved that methanol is a robust indirect method for describing the condition of insulating paper. The second linear correlation showed that the number of scissions in cellulose chains has a direct



impact on the mechanical performance of the paper. This correlation also shows a parameter measured at the molecular/micro level that can be used for assessing a property at a macro level. Finally, the correlation found between the methanol content in the fluid and the tensile index opens the door to a methodology for assessing the real condition of the paper in power transformers still in service. These findings should be complemented with post-mortem studies to validate the methodology. However, even during the accelerated aging of paper samples performed under laboratory conditions, the partition phenomenon plays an important role in the concentration of methanol in oil. This phenomenon explains how changes in parameters such as temperature, internal pressure, humidity, type of paper and oil, etc. can change the migration of the generated methanol from the scissions of cellulose chains to the oil.

More experimental accelerated aging that varies different parameters such as temperature, humidity and type of oil are needed to understand the impact of these changes in the evolution of the concentration of methanol as well as the phenomenon of partition.

The results support the main goal of this study, which is to use methanol as a tool for assessing the real condition of paper and its mechanical performance as solid insulation over time. Ultimately, it can help predict the lifespan of power transformers.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Hydro-Québec and MITACS for supporting this project. They would also like to thank S. Duchesne, S. Gagnon, G. Girard and B. Morin from IREQ for their technical assistance.

## REFERENCES

- [1] M. Wang, A. J. Vandermaar, and K. D. Srivastava, "Review of condition assessment of power transformers in service," *Electr. Insul. Mag. IEEE*, Vol. 18, No. 6, pp. 12–25, 2002.
- [2] A. M. Emsley and G. C. Stevens, "Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers," *IEE Proc. Sci. Meas. Technol.*, Vol. 141, No. 5, pp. 324–334, 1994.
- [3] J. Unsworth and F. Mitchell, "Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography," *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 25, No. 4, pp. 737–746, 1990.
- [4] B. Shen, *Variation in the Local Structure and Properties of Paper*, Master's thesis of Applied Science, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Canada, 2000.
- [5] B. Noirhomme, M.-C. Lessard, J. Jalbert, S. Besner, F. Brochu, and E. Dupuis, "Influence of transformer oil acidity on insulating paper degradation," *IEEE Electr. Insul. Conf. (EIC)*, pp. 392–396, 2013.
- [6] A. Schaut, S. Autru, and S. Eeckhoudt, "Applicability of methanol as new marker for paper degradation in power transformers," *Dielectr. Electr. Insul. IEEE Trans. on*, vol. 18, no. 2, pp. 533–540, Apr. 2011.
- [7] M. Bruzzoniti, R. Maina, R. De Carlo, C. Sarzanini, and V. Tumiatto, "GC Methods for the Determination of Methanol and Ethanol in Insulating Mineral Oils as Markers of Cellulose

Degradation in Power Transformers," *Chromatographia*, Vol. 77, No. 15–16, pp. 1081–1089, 2014.

- [8] J. Jalbert, M.-C. Lessard, and M. Ryadi, "Cellulose chemical markers in transformer oil insulation Part 1: Temperature correction factors," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 20, No. 6, pp. 2287–2291, 2013.
- [9] O. H. Arroyo, I. Fofana, and J. Jalbert, "Relationship between some Chemical Markers and the Mechanical Properties of the Solid Insulation used in Power Transformers," *IEEE Electr. Insul. Conf.*, Philadelphia, Pennsylvania, USA, pp. 348–352, 2014.
- [10] J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, B. Morin, M. Ryadi, and R. Gilbert, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 3: extension of the study under temperature conditions over 120 °C," *Cellulose*, Vol. 22, No. 1, pp. 829–848, 2015.
- [11] J. Jalbert, S. Duchesne, E. Rodriguez-Celis, P. Têtréault, and P. Collin, "Robust and sensitive analysis of methanol and ethanol from cellulose degradation in mineral oils," *J. Chromatogr. A*, Vol. 1256, No. 0, pp. 240–245, 2012.
- [12] J. Jalbert, M.-C. Lessard, and M. Ryadi, "Cellulose chemical markers in transformer oil insulation Part 1: Temperature correction factors," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 20, No. 6, pp. 2287–2291, 2013.
- [13] J. Jalbert, R. Gilbert, P. Têtréault, B. Morin, and D. Lessard-Déziel, "Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4-β-glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system," *Cellulose*, Vol. 14, No. 4, pp. 295–309, 2007.
- [14] E.M Rodriguez-Celis, J.Jalbert, S.Duchesne, B. Noirhomme, M-C Lessard, and M. Ryadi, "Chemical markers use for the diagnosis and life estimation of power transformers: a preliminary study of their origins," *CIGRE Conf.*, Montreal, Canada, 2012.
- [15] M. Darveniza, D. J. T. Hill, T. T. Le, and A. K. Whittaker, "NMR relaxation behaviour of cellulose transformer insulation paper," *IEEE 4th Int'l. Conf. Prop. Appl. Dielectr. Mater.*, Vol. 2, pp. 784–787, 1994.



**Oscar Henry Arroyo Fernández** was born in Lima, Peru. He obtained his B.Sc. degree in mechanical engineering in 2003 from the Pontifical Catholic University of Peru. In 2008, he obtained his master's degree in chemical engineering at École Polytechnique in Montreal. In 2013, he began the doctoral program in engineering at Université du Québec à Chicoutimi.



**Issouf Fofana** (M'05-SM'09) obtained his electro-mechanical engineering degree in 1991 from the University of Abidjan (Côte d'Ivoire), and his master's and doctoral degrees from École Centrale de Lyon, France in 1993 and 1996, respectively. He was a postdoctoral researcher in Lyon in 1997 and was at the Schering Institute of High Voltage Engineering Techniques, at the University of Hanover, Germany from 1998 to 2000. He was a Fellow of the Alexander von Humboldt Stiftung from November 1997 to August 1999. He joined Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), Quebec, Canada as an Associate Researcher in 2000, and he is now Professor there. Dr. Fofana has held the Canada Research Chair, tier 2, of insulating liquids and mixed dielectrics for electrotechnology (ISOLIME) since 2005. He is the director of the MODELE laboratory at UQAC. He is also an accredited professional engineer in the province of Quebec, and is currently a member of the Executive and Technical Program Committees of the IEEE CEIDP and a member of the International Advisory Committee of the IEEE ICDL. He is a member of the ASTM D27 committee. He has authored/co-authored over 200 scientific publications and holds three patents.



**Jocelyn Jalbert** (M'02-SM'09) was born in Canada in 1967. He obtained his B.Sc. degree (1990) in chemistry, the M.Sc. degree (1992) in analytical chemistry from Université de Montréal (Québec, Canada) and his Ph.D. (2009) in energy and materials at Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie et Matériaux (Québec, Canada). He joined Hydro-Québec's Research

Institute in 1992 where his main contributions were taking part in the development and normalization of a headspace method for DGA analysis, and the assessment of trace amounts of moisture in transformer oil. More recently, he is heading a major project on insulating paper degradation. He is a senior member of the IEEE, member of the ASTM D27 Committee and secretary of CIGRE A2-D1.46 – Field experience with transformer insulation ageing markers (2012-).



**Mohamed Ryadi** was born in Morocco in 1961. He obtained his MSc degree in Physics from the University of Maine (USA) in 1987 and graduated from the Institut Supérieur des Matériaux du Mans (France) in 1989. He has worked in the power transformer industry at ALSTOM in Paris at the Saint Ouen factory for 20 years. He worked in R&D and the electrical design of large power transformers and traction transformers. He

was responsible for the factory's high-voltage test laboratory. He joined EDF R&D Transformers and Generators in January 2010, and he is the project manager working on power transformer availability for power generation. He was the French national member involved in the CIGRE SC D1 from 2004 to 2010 and is currently contributing to the A2 and D1 CIGRE working groups. He was actively involved in the last revision of IEC 60076-2 (2011).

## ANNEXE 1 - ARTICLE B

O. H. Arroyo, J. Jalbert, I. Fofana, et M. Ryadi,

**Temperature dependence of methanol and tensile strength of insulation paper: Kinetics of the changes of mechanical properties during the ageing**, Cellulose (2017) 24: 1031.  
doi:10.1007/s10570-016-1123-7

# Temperature dependence of methanol and the tensile strength of insulation paper: kinetics of the changes of mechanical properties during ageing

Oscar H. Arroyo · Jocelyn Jalbert · Issouf Fofana · Mohamed Ryadi

Received: 9 September 2016 / Accepted: 4 November 2016 / Published online: 10 November 2016  
© The Author(s) 2016. This article is published with open access at Springerlink.com

**Abstract** This paper reports the temperature-dependence of methanol generation and the tensile index under ageing conditions for two paper/oil systems: one consisting of a standard wood Kraft paper and the other of a thermally-upgraded Kraft paper (TUK). A linear correlation between methanol and the tensile index for these paper/oil systems was observed in a previous study at 170 °C. In the current study, the correlation was extended to a large range of temperatures (150–190 °C). The experimental data were fitted with a modified Calvini's kinetic model, while the Arrhenius equation was used to model the kinetic of changes of the paper's mechanical properties during ageing. Good agreement with the temperature ( $\ln k$  vs.  $1/T$ ) was observed for the rate constants of the chain-end group production, methanol formation, and the

decrease of mechanical properties. The Arrhenius equation applied to this data grouping showed activation energy of  $130 \pm 29$  kJ/mol for the decrease in mechanical strength of the standard Kraft paper, while the value was  $118 \pm 55$  kJ/mol for the TUK paper. These values are of the same order of magnitude as those obtained in this study and in the literature for the depolymerization of cellulose and the generation of methanol that was reported. This confirmed the close relationship between cellulose depolymerization, methanol generation and the reduction of the paper's mechanical strength during ageing, dominated by the acid hydrolysis mechanism. The results, which can be seen as a benchmark and pave the way to further research, provide an opportunity for applying the proposed correlations to estimate the insulation condition in operating transformers.

---

O. H. Arroyo (✉) · I. Fofana  
Research Chair on the Aging of Power Network  
Infrastructure (ViAHT), Université du Québec à  
Chicoutimi (UQAC), 555 boulevard de l'Université,  
Chicoutimi, QC G7H 2B1, Canada  
e-mail: arroyo.oscar@ireq.ca

J. Jalbert  
Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ), 1800  
boulevard Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X 1S1, Canada

M. Ryadi  
Themis-Groupe Transformateur & Alternateur, Électricité  
de France, 7 boulevard Gaspard Monge, 91120 Palaiseau,  
France

**Keywords** Methanol · Kinetics · Temperature dependence · Mechanical properties · Arrhenius equation · Power transformers · Degree of polymerization · Cellulose degradation

## Introduction

Power transformers are among the core components of any electrical power systems. The insulation system of these major assets is formed by the insulating fluid/paper complex. An assessment of their condition

involves monitoring both parts of the insulation system. Dissolved gas analysis (DGA) of transformer oils combined with other techniques such as the measurement of acidity, dielectric properties, moisture content, etc., are standard tools for monitoring their condition. It is possible to directly access the insulating fluid for sampling during reclamation or even during retrofilling. Determining the condition of the solid insulation requires opening the transformer for sampling. This is not possible for an operating unit. For this reason, techniques were developed to indirectly monitor the ageing and condition of the insulation paper, and hence the condition of power transformers. Determining an oil-soluble by-product of cellulose degradation, also known as a chemical marker, is therefore essential for the electrical industry. In the first and second generation of chemical markers of cellulose ageing, carbon oxides and 2-furfuraldehyde (2-FAL) dissolved in oil were used to estimate the level of degradation of cellulose-based paper impregnated in mineral oil. However, it was reported that the presence of carbon oxides might not only be specific to paper degradation but also to ageing of the oil. Additionally, 2-FAL sensibility worsens when thermally-upgraded Kraft papers (TUK) are involved (Yamagata et al. 2008). As third generation of chemical markers, methanol has been proven to be a good indicator for monitoring the different ageing stages of standard Kraft and TUK papers (Jalbert et al. 2007), while the presence of ethanol could be related to a thermal fault or hot spot within the solid insulation (Rodriguez-Celis et al. 2015). Under normal ageing conditions, the life of a power transformer is usually related to the loss of the mechanical properties of the paper in the windings (Wang et al. 2002).

In previous studies, it was shown that the acid hydrolysis mechanism drives the ageing of the cellulosic paper impregnated in oil for the range of studied temperatures, i.e. 60–210 °C (Gilbert et al. 2009, 2010; Jalbert et al. 2015). This finding allows accelerated ageing tests to be used at high temperatures to study ageing under normal transformer temperatures, such as the loss of the mechanical properties of the paper and its correlation with the methanol chemical marker. A linear relationship between methanol and the paper tensile index has been established during ageing studies. The first relationship was established using ageing cells equipped with a breathing system at 140 °C, and the

second using sealed ageing cells at 170 °C (Arroyo et al. 2014, 2015). This correlation is important because it allows the current state of the paper to be monitored using a chemical marker and has the potential to become a tool for power transformer assessment.

The authors would like to determine whether there is a linear correlation between methanol and the tensile index for a larger range of temperatures, i.e. 150–190 °C, by accelerated tests using sealed ageing cells. The influence of temperature on the correlation is also discussed in this paper.

## Experimental design and procedures

**Materials**—Inhibited iso-paraffin synthesized insulating fluid (Luminol TR-I (Luminol) by Petro Canada), two types of transformer insulating papers [standard wood Kraft paper (Munksjö) and thermally-upgraded Kraft paper (Rotherm)], and sealed ageing cells made of stainless steel for simulating a hermetic transformer were used in this study. For additional details about materials and equipment, please refer to our previous study (Arroyo et al. 2015).

The mass distribution of the materials for each ageing cell was 1.85 g of standard Kraft or 2.70 g of TUK, 55 g of copper, and 225 g of Luminol at 170 °C. The 216 g mass of Luminol was optimized for oil expansion at 190 °C and maintained for the studies at 150 °C.

**Accelerated ageing conditions**—Paper samples placed in copper holders were dried in the antechamber of a glove box at 40 °C for 48 h under a vacuum atmosphere. The paper samples were then moved from the antechamber to a double glove box at 0.9% relative humidity for at least one week for conditioning. A glass bottle containing Luminol oil was also conditioned under constant agitation at atmospheric pressure in the same glove box for at least 24 h. When both materials reached the required equilibrium, the stainless steel ageing cells were introduced inside the glove box and the oil and paper were added to each cell. The ageing cells at air atmosphere were closed inside the glove box to avoid the absorption of external sources of humidity.

The stainless steel ageing cells were placed inside air-forced ovens (Salvis lab, type TC-100S) at temperatures of 150°, 170° and 190 °C. These relatively



high temperatures were selected because they cause a much faster degradation in the paper. The cells were removed for analysis at different ageing times. They were then cooled and maintained at 17 °C for 24 h. Oil aliquots were extracted for different analyses. Once opened, the cells were not returned to the oven. The paper samples were de-oiled with hexane and then conditioned under a laboratory hood at room temperature for at least 48 h. These de-oiled paper samples were used to measure the tensile index and the degree of polymerization ( $DP_v$ ).

The test period was generally sufficient to reach values under the LODP (levelling-off degree of polymerization) of the papers. The LODP corresponds to the average length of the crystalline region of the cellulose.

**Analysis techniques**—The alcohols, methanol and ethanol dissolved in Luminol oil were analyzed using headspace gas chromatography with mass spectrometry detection. A detailed description of this method can be found in the literature (Jalbert et al. 2012). The 2-furfuraldehyde compound (2-FAL) in Luminol was analyzed using high-performance liquid chromatography (Agilent, 1100 series HPLC) based on a method shown elsewhere (Lessard et al. 1995) and ASTM Standard D5837. The water content and acidity in Luminol were analyzed by coulometric Karl Fischer titration based on ASTM D1533 and by titration according to ASTM D974.

ASTM Standard D828 was used to assess the tensile strength of paper and pressboard at a constant elongation rate. The tensile index ( $Tidx$ ) is expressed as the tensile strength (tensile force per width of paper) divided by the grammage (mass per square metre of paper) of the samples. Ten paper specimens 25.4 mm wide and 130 mm long were measured for each ageing point. The tensile machine (Testing Machine Inc. Series 84-76) had an initial grip separation of 50 mm and a rate of grip separation of 7 mm/min.

The degree of polymerization of the paper samples was calculated using the average intrinsic viscosity value based on ASTM D4243. Two measurements were performed per studied sample to obtain an average value.

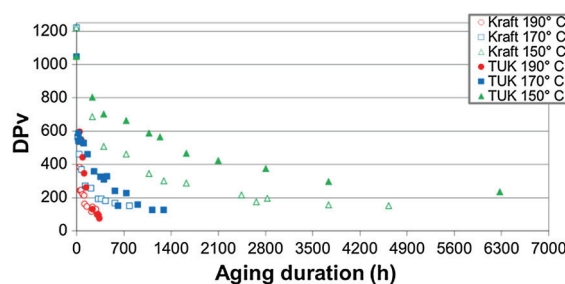
## Results and discussion

The determination of ethanol, 2-furfuraldehyde (2-FAL), water and acidity in the Luminol oil was

performed. However, these results are not reported in this paper. The concentration of ethanol increases linearly with the duration of ageing and temperature, regardless of the type of paper or grammage. For the standard Kraft paper, the concentration of 2-FAL in oil is found to increase very slowly at the beginning of depolymerization; once the  $DP_v$  decreases below 400, its concentration increases exponentially. For the TUK paper, the content of 2-furfuraldehyde in oil was always lower than the detection limit of the analytical method by liquid chromatography. The content of water and total acidity in oil increased with ageing duration and temperature.

Figure 1 shows the decrease of the degree of polymerization of cellulose versus ageing duration for the different ageing temperatures, for standard Kraft and TUK papers. The same behaviour is observed for all the temperatures and type of papers: an initial fast depolymerization, followed by a slower decrease during the rest of the ageing. This trend suggests the same type of degradation mechanism in the paper, regardless of temperature or type of paper, but shows different depolymerization rates and different time frames.

The influence of temperature over the depolymerization of the cellulose chains is direct but not linear, and appears to be exponential. The results also support the fact that the use of high temperature for accelerated ageing is acceptable if the LODP is reached. This is because the high temperature accelerates the transition between the different stages of ageing without missing any ageing steps. In all cases, the ageing of cellulose in standard Kraft and TUK paper has the same ageing steps, with the LODP level as endpoint. The difference is the rate at which the endpoint that is governed by ageing temperature is reached.



**Fig. 1** Degree of polymerization during ageing of Kraft and TUK papers in Luminol at different temperatures

For all the studied temperatures, the TUK paper samples show slower depolymerization compared with the standard Kraft paper. The presence of added nitrogenous organic substances in TUK papers produces a local partial neutralization of acids, mainly low-molecular-weight acids found in the paper surface. The nitrogenous bases also consume water. These actions slow down the effect of the acid hydrolysis on the cellulose chains. For the TUK paper at 170 and 190 °C, the protection of the added nitrogen is effective but only for a short period of time, possibly due to the higher acidity generated at higher temperatures or because the nitrogen compounds become unstable at these temperatures.

Figure 2 shows the concentration of methanol in Luminol versus time for the different ageing temperatures for standard Kraft and TUK papers. In order to compare the results, the concentration of methanol was normalized by the grammage of the papers. The difference between the content of methanol in standard Kraft paper and TUK could be explained by the partition phenomenon (Jalbert et al. 2013). The partition effect explains the distribution of the molecules of methanol between the paper and the oil; this distribution varies when the conditions such as temperature, water content, type of paper, equilibrium time, etc. change. According to the partition effect, TUK papers release more methanol in Luminol than standard Kraft paper at the same level of cellulose degradation.

The results show two parts in each curve: the first is a linear generation of methanol with time, while in the second part of the curve, the concentration of methanol reaches a plateau level for the rest of the ageing. This behaviour can be explained as an initial easier access by the acid hydrolysis mechanism to the amorphous structures of cellulose. At a certain ageing

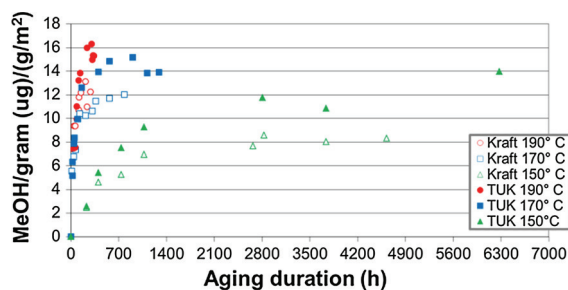
point, the production of methanol is almost constant, the amount of amorphous structures decrease, and the remaining crystalline structures are more stable, with the result that there is less production of methanol.

The temperature has a direct influence on methanol formation. At higher temperatures, there is a higher methanol generation rate. This indicates that at a higher temperature, the degradation in the sample is extended and more glycosidic bonds are broken to produce more methanol.

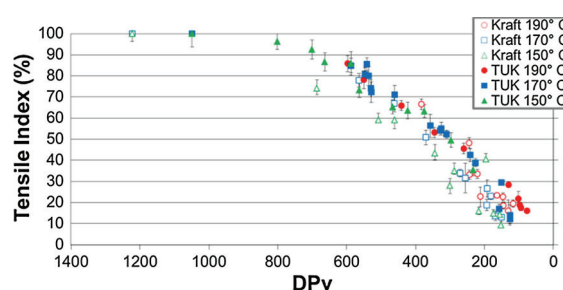
The concentrations of methanol at 170 and 190 °C are more similar in value than the concentrations at 150 and 170 °C. This is due to the direct and exponential effect of ageing temperature over the generation of methanol. This similar effect of temperature over cellulose depolymerization was observed.

Figure 3 shows the correlation between the tensile index of the samples and the  $DP_v$  values. This correlation can be seen as a master curve independent of the type of paper or applied ageing temperature. The curve describes the steps of cellulose ageing and the convergence towards the same endpoint. The temperature controls the degradation kinetics. However, the cellulose papers follow the same ageing steps and reaches the same endpoint at any temperature. The ageing endpoint, i.e. the agglomeration of points formed at the end of curve, should be considered as the limit or end of service for the paper. The endpoint has a  $DP_v$  of around 150, a value near the LODP where the tensile index value is approximately 10–20% of the initial value. At this point, the paper has lost almost all its mechanical strength and has become very rigid and fragile.

The curve relates two paper properties at different structural levels. The tensile index is a macro level measurement of paper as material and the  $DP_v$  is a



**Fig. 2** Concentration of methanol in Luminol normalized by grammage for Kraft and TUK papers at different temperatures



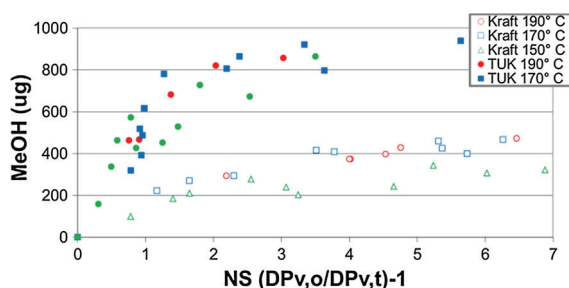
**Fig. 3** Tensile index of paper samples versus degree of polymerization

molecular level measurement of the cellulose chains length.

The relationship between the tensile index and the  $DP_v$  can be separated in two sections. In the first section, the  $DP_v$  presents a fast decrease where the acid produced by the hydrolysis mechanism easily affects the amorphous cellulose structure, from the initial  $DP_v$  to a  $DP_v$  of about 700. However, the tensile index decreases slowly for this  $DP_v$  range. In this range, the paper strength directly depends on the depolymerization of the cellulose as well as on factors such as inter-fibre bond strength among the cellulose fibres, individual fibre strength, and finally by the hierarchical structure of the paper (Kortschot 1997).

In the second section of the curve, the  $DP_v$  and tensile index show a linear behavior, where a  $DP_v$  value correlates to a single tensile index value. In the linear portion of the curve, the tensile index decrease is mainly governed by the loss of  $DP_v$ . To the best of our knowledge, this is the first reported linear correlation between the  $DP_v$  and the tensile index within a range of 150–190 °C.

Figure 4 shows the changes in methanol concentration with the average number of scissions (NS). The average number of scissions of the cellulose chain is defined as  $(DP_{v,o}/DP_{v,t}) - 1$ , where  $DP_{v,o}$  and  $DP_{v,t}$  are respectively the initial degree of polymerization and the degree of polymerization at a specific ageing time. This figure depicts two linear correlations, one for the standard Kraft paper and the other for the TUK paper, independent of temperature. Every new scission in the chain of cellulose produces an increment of methanol at a constant rate. The higher value of methanol concentration for the TUK samples is explained by the higher TUK grammage and the effect of the partition phenomenon.



**Fig. 4** Correlation between methanol concentration and number of scissions for Kraft and TUK papers at different temperatures

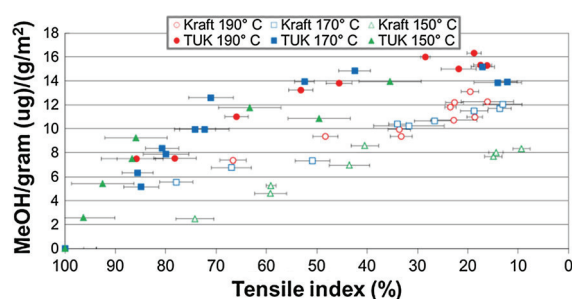
It was observed that NS values higher than seven,  $NS \approx 7$ , approximately mark the LODP. However, these scissions are not all necessarily related to the 1, 4- $\beta$ -glycosidic bond scissions by acid hydrolysis. The NS increment to values higher than seven is related to the scissions of the cellulose chains by other ageing mechanisms such as the pyrolysis-like mechanism that degrades crystalline cellulose structures.

This correlation is the second linear correlation between methanol and NS that was expanded to a large range of temperatures. Based on the previous correlations, a third correlation was derived between methanol and tensile index.

Figure 5 shows a linear correlation between the tensile index and the methanol concentration at different temperatures. Two linear sections of this correlation were observed, one for standard Kraft and one for TUK. The partition phenomenon of methanol as previously mentioned could explain the different concentrations of methanol.

The importance of this third correlation relates to the information provided by the methanol as a chemical marker for the actual state of the cellulose chains at the molecular level with the actual mechanical strength of the paper at a macro-structural level through the tensile index. This correlation implies that increments in the concentration of methanol in oil are related to a decrease in the tensile index and finally a reduction in the paper strength.

The validity of the correlation was extended from 150 to 190 °C. Therefore, it can be inferred that this correlation could also be valid at lower temperatures close to those of in-service power transformers. However, this correlation cannot be directly applied to the assessment of power transformers because neither laboratory conditions nor the ageing cells used



**Fig. 5** Correlation between the tensile index and methanol concentration in Luminol

in this study are exactly the same as a power transformer. Another drawback is the variability of the tensile index results. Nevertheless, this correlation has tremendous potential as a tool for assessing the actual state of the solid insulation of power transformers.

Kinetics of the mechanical properties of paper changes during high temperature ageing—Modeling the change or degradation of the mechanical properties of paper is a complex task. The different structural levels of paper (Kortschot 1997) start at a molecular level, including cellulose molecular weight and degree of polymerization. The depolymerization of cellulose paper is directly related to the loss of its mechanical strength. At a microstructural level, the paper contains micro fibrils, fibrils, fibres, cracks and pores. The strength of individual cellulose fibrils/fibres together with the bond strength among the cellulose fibres assures the strength of paper at this level. At a macrostructural level, the parameters involved in the mechanical strength of paper are the distribution of the mass or density, fibre orientation, impurities and manufacturing defects that create specific points where the mechanical properties of the paper are lower in comparison with the average value. However, as previously mentioned, the change or loss of the mechanical properties of paper starts at the molecular level with cellulose depolymerization.

The relationships among depolymerization, the generation of methanol and the decrease of mechanical strength of the paper were found to be direct and linear over the studied temperature range. Based on these findings and the close physical connection, cellulose depolymerization generates methanol with a concomitant decrease of the mechanical properties. Thus the kinetics of these reactions should show similarities.

The kinetics of cellulose depolymerization has been studied using different equations to model the change of the rate of scissions over time. In a recent study, depolymerization was modeled using a modified two first-order Calvin's kinetics equation (Calvini et al. 2007; Jalbert et al. 2015). This model takes into account the amorphous and crystalline regions in separate terms. Using this model, (Jalbert et al. 2015) reached a good regression for accelerated ageing results. In the same study, based on the linear correlation between depolymerization and generation of methanol, the model was also applied to the

generation of methanol with good regression results. In both cases, the Arrhenius equation was used to calculate the activation energy of the depolymerization reaction and for the generation of methanol.

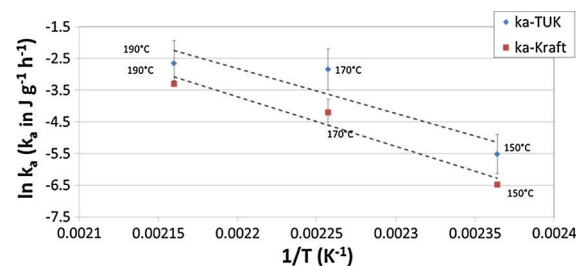
The modified Calvin's Eq. (1) (Calvini et al. 2007; Jalbert et al. 2015) applied to tensile index was proposed for modeling the kinetics of the changes in the mechanical properties of the paper.

$$\left[ \frac{Tidx_0}{Tidx_t} - 1 \right] = n_a^0 (1 - e^{-k_a t}) + n_c^0 k_c t \quad (1)$$

where  $Tidx_0$  is the initial tensile index and  $Tidx_t$  is the tensile index at a specific time.  $n_a^0$  and  $n_c^0$  are the initial amount of glycosidic bonds in the amorphous and crystalline regions respectively;  $k_a$  and  $k_c$  are reaction rate constants for the amorphous and crystalline regions, while  $t$  is the ageing time.

Equation (1) provides the parameters  $k_a$  and  $n_c^0 k_c$  needed to calculate the activation energy for the reaction ( $E_a$ ) from the Arrhenius Eq. (2) by using the slope of the plot,  $\ln k$  versus  $1/T$  and the frequency factor ( $\ln A_a$ ) (Fig. 6). An Arrhenius model should only be used when a single mechanism drives the phenomena (Zou et al. 1996a, b). The acid hydrolysis was recognized as the main ageing mechanism that reduces the mechanical properties of paper resulting in embrittlement (Arroyo et al. 2015; Gurnagul et al. 1993). Therefore, the use of the Arrhenius equation as a reaction model was acceptable. The experimental results were modelled using the Origin 9 software to calculate the values of all the parameters.

The dependence of  $\ln k_a$  versus  $1/T$  (Fig. 6) depicts a linear relationship between these parameters, for both types of paper. The significant calculated variation of  $k_a$  for the kinetics of change of the mechanical properties of paper can be related to the higher



**Fig. 6** Arrhenius equation of the  $k_a$  for Kraft and TUK papers over 150–190 °C for the change in the mechanical properties of paper

variation observed in the measurement of tensile index. The measurements of  $DP_v$  and methanol concentration show lower variations.

The results confirm the concept that a single reaction mainly rules the ageing of cellulose and therefore the reduction of tensile index over time.

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A_a) \quad (2)$$

where  $k$  takes the values of  $k_a$  and  $k_c n_c^0$  and  $R$  is the ideal gas constant. The values of  $E_a$  are reported in Table 1.

In order to assure the applicability of this model, the kinetic Eq. (1) was also used to calculate the activation energy for depolymerization and methanol generation using the accelerated ageing results (Table 1). The results were compared to values previously reported in the literature.

The comparison of the activation energy for cellulose depolymerization with previous studies confirmed that the resulting values are similar and have the same magnitude range. In this work, the depolymerization activation energy ( $E_a$ ) was determined at  $113 \pm 17$  kJ/mol for Kraft and  $179 \pm 5$  kJ/mol for TUK. Emsley and Stevens (1994) obtained  $111 \pm 6$  kJ/mol for Kraft; Lundgaard et al. (2004) 114 kJ/mol and 110 kJ/mol for Kraft and upgraded paper samples while Jalbert et al. (2015)  $116 \pm 8$  kJ/mol for Kraft and  $148 \pm 14$  kJ/mol for TUK.

Regarding the  $E_a$  of methanol formation for the Kraft and TUK papers,  $100 \pm 9$  kJ/mol and  $133 \pm 11$  kJ/mol were respectively reported by Jalbert et al. (Jalbert et al. 2015). In the present study, the results are  $95 \pm 31$  kJ/mol for Kraft and  $130 \pm 35$  kJ/mol for

TUK. Even though an appreciable difference was observed in the determination of the activation energies; the similarity between these values with the ones reported in the literature shows the good fit of the kinetics equation used to describe both reactions.

For the activation energy related to the change in the tensile index, the values obtained, i.e.  $130 \pm 29$  kJ/mol for Kraft and  $117 \pm 55$  kJ/mol for TUK, are similar to those obtained for depolymerization and methanol formation. The results support the hypothesis that these three reactions are intrinsically and physically related. Acid hydrolysis randomly breaks the glycosidic bonds, thus producing depolymerization and methanol generation, while at the same time depolymerization starts a chain of reactions that cause a decrease in the mechanical properties of paper.

The rate of decay of the tensile index changes with the increment of the ageing temperature. Using a form of the Arrhenius equation (Eq. 3), it is possible to obtain the rate of change of the tensile index at any temperature, including that of in-service power transformers. Similarly, the reaction constants for depolymerization and methanol generation can be extrapolated at lower ageing temperatures.

$$\ln\left(\frac{K_{a1}}{K_{a2}}\right) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3)$$

However, even if it is possible to obtain the values of the reaction constants in the temperature range of in-service power transformers, the extrapolated values cannot be directly applied to real units. This is mainly due to the simplifications made in the ageing cell model used in this study and the laboratory conditions.

**Table 1** Activation energy and frequency factor for change in tensile index, depolymerization and methanol formation

Type of paper	Range of T covered by linear regression (°C)	Change of tensile index			Depolymerization			Methanol formation			
		r <sup>2</sup>	Activation energy (Ea) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Frequency factor (in A <sub>a</sub> )	r <sup>2</sup>	Activation energy (Ea) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Frequency factor (in A <sub>a</sub> )	r <sup>2</sup>	Activation energy (Ea) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Frequency factor (in A <sub>a</sub> )	
Kraft											
K <sub>a</sub>	150–190	0.95	130.2 ± 29.1	30.7 ± 7.9	0.99	113.7 ± 17.5	26.7 ± 4.7	0.94	95.9 ± 31.6	21.8 ± 8.6	
n <sub>c</sub> <sup>0</sup> k <sub>c</sub>	150–190	0.91	101.9 ± 30.4	22.2 ± 8.2	0.95	124.7 ± 30.0	28.8 ± 8.1	0.96	126.3 ± 20.8	28.7 ± 5.6	
TUK											
K <sub>a</sub>	150–190	0.82	117.9 ± 55.2	28.3 ± 15.0	0.96	179.8 ± 5.4	45.7 ± 14.9	0.96	130.3 ± 35.5	31.0 ± 9.6	
n <sub>c</sub> <sup>0</sup> k <sub>c</sub>	150–190	0.98	142.0 ± 2.5	32.2 ± 0.7	0.96	172.6 ± 10.5	41.5 ± 2.8	0.96	102.1 ± 7.5	22.1 ± 2.0	



## Conclusions

In this study, linear relationships were established between the degree of polymerization, the methanol concentration in oil and the tensile index for different papers aged at different temperatures. The acid hydrolysis was found to be responsible of the main ageing mechanism at the origin of the paper mechanical properties with concomitant embrittlement. In addition, it was shown that the depolymerization of the cellulose, the generation of methanol along with the change of mechanical strength of the paper were adequately modeled using Calvini's modified equation. The influence of the ageing temperature on these processes was observed and modeled using the Arrhenius model with satisfactory results. These processes depict an exponential behaviour during the ageing processes.

The activation energies of the three studied reactions are similar in magnitude, which supports the hypothesis that these three ageing parameters are closely and physically related.

The results show that it is possible to indirectly obtain information on the actual mechanical state of the paper using methanol as a chemical marker. Methanol proves to be effective as a good ageing marker that follows the ageing steps for standard and thermally upgraded Kraft paper.

The ageing behaviour is the same for Kraft and TUK paper since both papers are based on cellulose. The main difference consists in a slowing ageing process for TUK paper due to the addition of nitrogenous-based compounds that partially neutralize the attack of the acids against the cellulose and react in contact with water. The addition of these bases increases the required time to reach LODP in comparison with a regular Kraft paper. However, similar degradation steps should be observed for the ageing process in both types of paper but with a different time frame. The addition of nitrogen additives also affects the methanol concentration in the oil.

These results have the potential to be used as a basis for the development of practical monitoring tools for assessing the condition of operating power transformers during the different ageing stages. The results presented can be seen as a benchmark and a challenge for further research in this field. More studies are needed by considering additional parameters or

conditions to improve the simplified model presented in this study.

**Acknowledgments** The authors would like to thank Hydro-Québec, Electricité de France and MITACS for supporting this project. They would also like to thank Steve Duchesne, Marie-Josée Vigeant, Sylvie Gagnon, Kim Noël and Brigitte Morin from IREQ for their technical assistance.

**Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

## References

- Arroyo OH, Fofana I, Jalbert J (2014) Relationship between some chemical markers and the mechanical properties of the solid insulation used in power transformers. In: 2014 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Doi: [10.1109/EIC.2014.6869407](https://doi.org/10.1109/EIC.2014.6869407)
- Arroyo OH, Fofana I, Jalbert J, Ryadi M (2015) Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul* 22(6):3625–3632. doi:[10.1109/TDEL.2015.005386](https://doi.org/10.1109/TDEL.2015.005386)
- Calvini Paolo, Gorassini Andrea, Merlani Antonio Luigi (2007) On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation. *Cellulose* 15(2):193–203. doi:[10.1007/s10570-007-9162-8](https://doi.org/10.1007/s10570-007-9162-8)
- Emsley AM, Stevens GC (1994) Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. *Cellulose* 1(1):26–56. doi:[10.1007/bf00818797](https://doi.org/10.1007/bf00818797)
- Gilbert R, Jalbert J, Tétreault P, Morin B, Denos Y (2009) Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: standard wood kraft insulation. *Cellulose* 16(2):327–338. doi:[10.1007/s10570-008-9261-1](https://doi.org/10.1007/s10570-008-9261-1)
- Gilbert Roland, Jalbert Jocelyn, Duchesne Steve, Tétreault Pierre, Morin Brigitte, Denos Yves (2010) Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 2: thermally-upgraded insulating papers. *Cellulose* 17(2):253–269. doi:[10.1007/s10570-009-9365-2](https://doi.org/10.1007/s10570-009-9365-2)
- Gurnagul Norayr, Howard RC, Zou Xuejun, Uesaka Tetsu, Page DH (1993) The mechanical permanence of paper: a literature review. *J Pulp Pap Sci* 19:J160–J160
- Jalbert J, Gilbert R, Tétreault P, Morin B, Lessard-Déziel D (2007) Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4-β-glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system. *Cellulose* 14(4):295–309. doi:[10.1007/s10570-007-9124-1](https://doi.org/10.1007/s10570-007-9124-1)

- Jalbert J, Duchesne S, Rodriguez-Celis E, Tétreault P, Collin P (2012) Robust and sensitive analysis of methanol and ethanol from cellulose degradation in mineral oils. *J Chromatogr A* 1256:240–245. doi:[10.1016/j.chroma.2012.07.069](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.069)
- Jalbert J, Lessard MC, Ryadi M (2013) Cellulose chemical markers in transformer oil insulation Part 1: temperature correction factors. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul* 20(6):2287–2291. doi:[10.1109/TDEI.2013.6678881](https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.6678881)
- Jalbert J, Rodriguez-Celis E, Duchesne S, Morin B, Ryadi M, Gilbert R (2015) Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 3: extension of the study under temperature conditions over 120 °C. *Cellulose* 22(1):829–848. doi:[10.1007/s10570-014-0516-8](https://doi.org/10.1007/s10570-014-0516-8)
- Kortschot MT (1997) The role of the fibre in the structural hierarchy of paper. In: *The fundamentals of papermaking materials, the eleventh fundamental research symposium* (21–26 September 1997)
- Lessard MC, Lamarre C, Gendron A, Massé M (1995) Determination of paper degradation by-products by direct injection on an HPLC column. In: *Electrical insulation and dielectric phenomena, 1995. annual report. Conference on*. Doi: [10.1109/CEIDP.1995.483705](https://doi.org/10.1109/CEIDP.1995.483705)
- Lundgaard LE, Hansen W, Linhjell D, Painter TJ (2004) Aging of oil-impregnated paper in power transformers. *IEEE Trans Power Delivery* 19(1):230–239. doi:[10.1109/TPWRD.2003.820175](https://doi.org/10.1109/TPWRD.2003.820175)
- Rodriguez-Celis EM, Duchesne S, Jalbert J, Ryadi M (2015) Understanding ethanol versus methanol formation from insulating paper in power transformers. *Cellulose* 22(5):3225–3236. doi:[10.1007/s10570-015-0693-0](https://doi.org/10.1007/s10570-015-0693-0)
- Wang M, Vandermaar AJ, Srivastava KD (2002) Review of condition assessment of power transformers in service. *IEEE Electr Insul Mag* 18(6):12–25. doi:[10.1109/MEI.2002.1161455](https://doi.org/10.1109/MEI.2002.1161455)
- Yamagata N, Katsunori M, Etsuo O (2008) Diagnosis of thermal degradation for thermally upgraded paper in mineral oil. Condition monitoring and diagnosis, 2008. CMD 2008. In: *International conference on*. Doi:[10.1109/CMD.2008.4580450](https://doi.org/10.1109/CMD.2008.4580450)
- Zou X, Uesaka T, Gurnagul N (1996a) Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. *Cellulose* 3(1):243–267. doi:[10.1007/bf02228805](https://doi.org/10.1007/bf02228805)
- Zou X, Uesaka T, Gurnagul N (1996b) Prediction of paper permanence by accelerated aging II. Comparison of the predictions with natural aging results. *Cellulose* 3(1):269–279. doi:[10.1007/bf02228806](https://doi.org/10.1007/bf02228806)

## ANNEXE 1 - ARTICLE C

**O. H. Arroyo**, I. Fofana, J. Jalbert, L. B. Rodriguez, E. M. Rodriguez et M. Ryadi

**Assessing Changes of Thermally Upgraded Papers with Different Nitrogen Content under Accelerate Aging**, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 24, Issue 3, pp. 1829-1839, June 2017.



# Assessing Changes in Thermally Upgraded Papers with Different Nitrogen Contents under Accelerated Aging

**Oscar H. Arroyo-Fernández, Issouf Fofana,**

Research Chair on the Aging of Power Network Infrastructure (ViAHT)  
Université du Québec à Chicoutimi  
555 Boulevard de l'Université  
Chicoutimi, Québec, G7H 2B1, Canada

**Jocelyn Jalbert, Esperanza Rodriguez**

Institut de recherche d'Hydro-Québec  
1800 Boulevard Lionel-Boulet  
Varennnes, Québec, J3X 1S1, Canada

**Lidia B. Rodriguez**

Center for Materials and Sensor Characterization  
College of Engineering, University of Toledo  
2801 W. Bancroft St., Toledo, 43606, Ohio, USA

and **Mohamed Ryadi**

Électricité de France, Themis-Groupe Transformateur & Alternateur  
7 Boulevard Gaspard Monge  
Palaiseau, 91120, France

## ABSTRACT

Thermally upgraded Kraft (TUK) “Insuldur®” papers prepared from the same batch process but with a different percentage of stabilizing additives (1.2%, 2.6% and 4.4% of nitrogen) were studied under accelerated aging at 170°C. The increment of stabilizing additives in paper with the consequent increment of nitrogen content slows down the rate of molecular chain scission of the cellulose and reduces the paper tensile strength loss rate. However, a progressive reduction in the enhancement of the paper life span by the increment of nitrogenous additives in paper was observed. The cellulose degradation methanol and ethanol markers were found to be reliable and accurate for tracking the aging of TUK papers even with the variation of nitrogen content in paper. A promising correlation between methanol concentration and the paper tensile index with different nitrogen content was determined. This correlation could be used as a basis for developing tools to assess power transformers residual life. FTIR-ATR analyses of dicyandiamide in aged papers showed a rapid reaction and decomposition of dicyandiamide in other compounds that slows down cellulose aging. The nitrogen content of aged paper, measured with the Dumas method, showed a slight variation during the study. This implies that the nitrogen compounds continue to be attached, presumably by polar forces to the paper. Thermogravimetric analysis (TGA) of new and aged Insuldur® paper samples showed that nitrogen additives improve the thermal stability of paper at high temperatures.

**Index Terms** – Insuldur®; degree of polymerization; dicyandiamide; accelerated aging; nitrogen content; Dumas method; methanol; ethanol; mechanical properties; TGA; FTIR-ATR; power transformer.

## 1 INTRODUCTION

For at least the past 100 years [1], cellulose paper has been used as the solid insulation of power transformers. The

ideal perspective is that the permanence of paper, conservation of physical and chemical properties, remains unaltered during the service life of transformers. However, this is not the case in the field. Paper impregnated with insulation fluid ages and consequently gradually loses some of its properties. Dielectric and mechanical properties are the main properties that paper should preserve during the lifespan of power transformers. The dielectric properties of paper remain almost intact during the different stages of cellulose aging and do not promote transformer failure [2-4]. This is contrary to the mechanical performance of paper, where cellulose depolymerization results in brittle material. In this state, the paper cannot withstand external forces such as friction from oil and solid particles, vibration and other forces produced during normal or abnormal (short-circuit) transformer operation [2], which could result in total failure. For this reason, the life span of transformers is often associated with the loss of the mechanical properties of paper.

### 1.1 THERMALLY UPGRADED PAPERS

In order to reduce the rate of molecular chain scission of cellulose and thus slow down the loss of paper tensile strength during aging inside transformers, thermally upgraded Kraft (TUK) papers were developed and introduced in transformers as early as 1950 [1]. In 1962, the advantages of this type of paper were officially recognized by the National Electrical Manufacturers Association [5].

Two main methodologies have been used to modify regular Kraft paper to produce TUK paper. The first method is based on the chemical modification of reactive OH groups of cellulose and hemicellulose to replace them with more stable groups (cyanoethyl) via cyanoethylation or acetylation during the paper pulping stage [6]. This process reduces hydrogen bridges and the mechanical strength of paper [5]. This method was later discarded due to environmental concerns [1, 7]. The second approach consists in adding nitrogen stabilizing agents (amide salts) such as urea, melamine, dicyandiamide and polyacrylamide. The amide products, which are weak bases, react with the cellulose degradation products, thus reducing the oxidation of cellulose by partially consuming water and partially neutralizing the acidity in oil [6]. As a result, these stabilizing agents slow down the autocatalytic reactions of cellulose aging. This treatment decreases by three the cellulose aging in comparison with the standard Kraft paper [6]. This method is generally applied during the final stage of paper making, interacting mostly with paper surfaces [5, 6] or during the crinkle process (creping) in micro or creped papers. This method is widely used to manufacture thermally upgraded Kraft paper. Different approaches were developed and adopted to produce commercial grade thermally upgraded paper. Thermecel (Mc Graw Edison), Permalex (General Electric) and Insuldur (Westinghouse) were some of the initial methods used to manufacture TUK papers [5].

### 1.2 INSULDUR® THERMALLY UPGRADED PAPERS

The Insuldur® process is indicated as one of the best methods for producing TUK paper. This is due to the higher total nitrogen content in paper [8]. This is contrary to other TUK papers where the nitrogen content drops faster or a higher content loss occurs during the first stages in accelerated aging. The Insuldur® method has proven to be more effective in maintaining the stabilizing additives in paper during accelerated aging [8]. Stabilizing additives such as polyacrylamide and dicyandiamide, introduced in Insuldur® TUK papers, react during cellulose aging. Polyacrylamide decomposes in polyacrylic acid, melamine and ammonia via acid hydrolysis [4, 6]. A portion of the ammonia and other primary amides react with 2-furaldehyde (2-FAL) to form furfuralamide and melanoidins [4, 6], which is why there is almost no 2-FAL in aged TUK papers [1, 6]. Ammonia also reduces reactive end-groups of cellulose, consuming water and producing acids via Maillard reactions [6]. Other amines (secondary and tertiary) do not react with 2-FAL or degrade into other amide forms [6]. These amides possibly continue working as weak bases that neutralize acids and slow down cellulose aging. Dicyandiamide, a polar compound [9], reacts and decomposes in primary amides, and there is no thermal decomposition during normal transformer operation because thermal degradation starts at 248°C [10]. Dicyandiamide degrades in ammonia and carbon dioxide via hydrolysis and Maillard reactions [1]. The resulting ammonia follows similar reactions as mentioned before.

The criteria for considering an insulation paper as thermally upgraded are based on ANSI/IEEE C57.100. An insulation paper is considered to be thermally upgraded when, after passing 7.4 years (65,000 hours) in a sealed tube at 110°C, the tensile strength is at least 50% of its initial value [5]. The test temperature can be increased to shorten this lengthy procedure. The measurement of nitrogen content in paper was proposed as an alternative to determining whether a paper was thermally upgraded [5]. Two methods exist to measure the nitrogen content in papers.

### 1.3 KJELDAH AND DUMAS METHODS

The Kjeldahl method was developed by Johan Kjeldahl around 1880. This method uses a strong acid (sulphuric acid) to digest the sample. The organic nitrogen is converted into ammonium sulfate and then titration is used to calculate the nitrogen content in the sample [5, 11]. The Kjeldahl method is used by the pulp and paper industry under the ASTM D982 standard. The second method is the Dumas method (combustion method) developed by Jean-Baptiste Dumas around 1830. This method consists in combusting a sample in pure oxygen at high temperature to produce nitrogen oxides. The oxides are reduced to produce nitrogen gas. The total nitrogen is quantified via a thermal conductivity detector (enhanced Dumas method) [5, 11]. Despite the fact that the Dumas method is more efficient and faster than the Kjeldahl method for obtaining results, nitrogen determination by combustion has not yet been standardized by the paper industry. The difference between the Kjeldahl and Dumas nitrogen determination values is around 5% (higher with the Kjeldahl method) [5].

An apparent drawback of the Dumas method is the technique used to calculate the nitrogen content. In addition to the paper samples, a reference or control material with known and certified nitrogen content such as acetanilide is analyzed and both results are compared using thermal conductivity. The nitrogen content in the paper samples is calculated based on this comparison. The precision and accuracy of the results depend on the closeness of the nitrogen content of the paper sample to the reference.

#### 1.4 FTIR-ATR

In order to monitor the changes of stabilizing agents during the accelerated aging of TUK paper, the analysis of aged TUK papers via the Fourier transform infrared spectroscopy-attenuated total reflectance (FTIR-ATR) method has been used. There are two characteristic peaks of nitrogen compounds in the FTIR-ATR spectrum of thermally upgraded paper around 2200 and 1600  $\text{cm}^{-1}$ . These peaks are related to C=N and N-H bonds [7]. One of these compounds is dicyandiamide ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ ). The dicyandiamide index was defined as the area ratio of bands associated with the presence of dicyandiamide, doublet around 2200  $\text{cm}^{-1}$ , and the band associated with the C-O bond around 1020  $\text{cm}^{-1}$  [1, 7]. The dicyandiamide index showed the consumption or decomposition of dicyandiamide expressed via the decreasing of the doublets peak area during the aging of TUK paper. Since, the FTIR-ATR spectra are affected by the contact force between the paper sample and crystal; it should not be used as a quantitative method.

Dicyandiamide decomposes in other products that continue to slow down the cellulose aging mechanisms. An attempt was made to correlate the dicyandiamide index with cellulose depolymerization [1]. However, both mechanisms are not physically related. The depolymerization depends on scissions of cellulose glycosidic bonds, and the decomposition of dicyandiamide in other amide compounds is related to its interaction with cellulose degradation products. The addition of stabilizing additives is a superficial treatment for the TUK papers and the dicyandiamide is not chemically attached to the cellulose chains [1].

#### 1.5 CHEMICAL MARKERS OF CELLULOSE AGING

The difficulty in accessing Kraft or TUK papers inside in-service power transformers remains the major barrier to monitoring the state of paper. The improvement in the life span of TUK papers did not simplify this situation. Thus, it was necessary to develop correlations between the condition of the paper and the chemical markers produced during cellulose aging. The multifaceted degradation of cellulose impregnated in insulation fluid is associated with different aging mechanisms: oxidation, acid hydrolysis and pyrolysis. They work simultaneously against the integrity of the cellulose. However, the acid hydrolysis was shown to be the main mechanism that drives the aging for cellulose paper in Kraft and TUK papers for a large range of temperatures, i.e. 60-210 °C [12-15].

Some chemical markers resulting from cellulose degradation in TUK and Kraft paper have been studied. Carbon oxides showed a linear correlation with TUK depolymerization [4]. However, carbon oxides were also generated from the aging of mineral oil. 2-furaldehyde (2-FAL) proved to be not sensitive for monitoring the degradation of TUK papers [4, 7, 16]. A direct correlation between the scission of 1, 4- $\beta$ -glycosidic bonds in cellulose depolymerization in Kraft and TUK papers and methanol formation was shown [12] and extrapolated for a large range of temperatures [14, 15].

#### 1.6 MECHANICAL PROPERTIES

A second important aspect that needed to be monitored was the mechanical strength of paper. The mechanical strength of paper depends on the length of the cellulose chains, individual strength of the cellulose fibers (including micro-fibrils and fibrils), the inter-fibre strength among cellulose fibers and other factors [2]. However, the molecular chain scission of the cellulose triggers the intricate process of the loss of the mechanical strength of paper in Kraft and TUK papers. Based on this evidence, a second quasi-linear correlation between the methanol concentration and the tensile strength of TUK and Kraft papers was presented [17, 18]. Thus, methanol proved to be an accurate and very reliable chemical marker for monitoring the cellulose depolymerization and loss of mechanical properties in TUK paper impregnated with mineral oil.

The comparison of TUK papers with standard Kraft papers showed the better mechanical performance of TUK papers during accelerated aging [6, 7, 16, 17]. Also, the comparison of TUK papers from different manufacturers showed two important factors to consider in the aging performance of TUK papers: total nitrogen content in paper and the lifespan of nitrogen additives. In both factors, Insuldur® yielded the better results compared to other TUK papers [8]. A study [5] showed the mechanical performance of Insuldur® paper samples with 1.1%, 2.5% and 3.4% nitrogen content under accelerated aging at 170°C. The samples with 2.5% and 3.4% nitrogen showed a similar loss of mechanical properties (24% and 29%) at the end of the test (500 hours) compared with a loss of 46% for 1.1% of nitrogen paper.

This study presents the results of TUK paper samples with different nitrogen contents under accelerated aging. The aim of this study is to obtain a better understanding of aging in TUK papers, compare the mechanical performance of papers according to their nitrogen content, and obtain correlations between the concentration of methanol and the tensile strength of paper with different nitrogen contents.

## 2 EXPERIMENTAL SECTION

### 2.1 MATERIALS, SAMPLE CONDITIONING AND ACCELERATED AGING

Luminol™ TR-I Inhibited iso-paraffin synthesized mineral oil manufactured by Petro-Canada was used to impregnate the Insuldur® paper samples. Luminol™ oil is

very stable under oxidation conditions and produces less acidity than regular mineral oil.

The Insuldur® thermally-upgraded micro creped papers, manufactured by WICOR were prepared from the same batch process but with different stabilizing additive contents. The initial conditions of the paper samples (degree of polymerization ( $DP_v$ ), nitrogen content, grammage, water content, tensile index), total sample weight and levelling-off degree of polymerization (LODP) of the samples are summarized in table 1.

**Table 1.** Characteristics of Insuldur® paper.

Nitrogen Content (w/w %)	Grammage (g/m <sup>2</sup> )	$DP_v$ Initial	LODP	Tidx Initial (J/g)	% HR Initial	Paper Weight (g)
1.2	62	1165	152	187	1.0	2.66
2.6	63	1145	154	182	0.8	2.70
4.4	66	1107	150	177	0.7	2.83

The paper samples impregnated with Luminol™ were placed in hermetically sealed stainless steel containers used as aging cells. Our previous study indicates the additional details on the setup used in this study [17]. The mass distribution of material inside each aging cell was as follows: 13 paper samples, 260 ml of Luminol™, and a sample holder made of copper (55 g). The sample holders containing the paper strip samples (25.4 mm x 130 mm) were vacuum-dried in the antechamber of a glove box at 40°C for two days. The paper samples and Luminol™ were then placed inside a double glove box at 0.9% relative humidity at air atmosphere to reach an equilibrium state for one week. The initial water content in the paper was then measured. To avoid introducing humidity in the paper/Luminol™ samples, the aging cells were placed inside the glovebox and sealed.

The accelerated aging was performed inside air-forced ovens (Salvis lab, type TC-100S) and thermostatically maintained at 170 °C.

The temperature of 170 °C was selected to accelerate the paper aging. Moreover, it was demonstrated that the degradation is governed by a single reaction pattern, and the same mechanism of degradation of laboratory aging from 70 to 210 °C. This opens the possibility of using accelerated aging tests for estimating the insulation condition of normal operating transformers [15, 17, 18].

At specific times, the aging cells were removed from the oven and cooled at room temperature (at 20°C for 24 hours). Oil aliquots were collected for various tests and the remaining fluid was discarded. Paper samples were de-oiled with hexane and then hanged and conditioned under a laboratory hood at laboratory conditions (20°C and 20% HR) for at least 48 hours. During the conditioning, equilibrium moisture between the samples and air in the laboratory was reached. The paper samples were subjected to tensile testing, in the same laboratory and conditions as where they were conditioned, and the average results were considered. The paper fragments from the tensile testing were used to measure the degree of depolymerization ( $DP_v$ ) of the paper using duplicates. The end of the accelerated

aging was reached when the levelling-off degree of polymerization (LODP) of each type of paper was attained. The LODP corresponds to the average length of the crystalline region of the cellulose.

A relationship was found between the initial nitrogen content and the tensile index (Tidx) of the papers. When the nitrogen content was increased, the tensile index would slightly decrease. Also, the paper with higher nitrogen content showed slightly lower water content. This may have been due to the nitrogen compounds consuming some of the water during the paper conditioning process.

## 2.2 APPARATUS AND METHODS

Using headspace gas chromatography with mass spectrometry detection, aliquots of aged Luminol™ were tested to measure the content of dissolved methanol and ethanol. The complete method has been presented in detail elsewhere [19]. The water content in aged Luminol™ was measured by Karl Fischer coulometric titration according to ASTM D1533. The total acid number for Luminol™ was evaluated by titration based on ASTM D974. The degree of polymerization of the cellulose based on the intrinsic viscosity ( $DP_v$ ) was measured based on ASTM D4243. The average of two measurements per point was calculated to obtain the  $DP_v$  value. The tensile index, used in the pulp and paper industry, is defined as the tensile strength divided by the paper grammage. Ten samples were tested using a tensile machine (Testing Machine Inc. 84-76), and the average value was used to characterize the mechanical strength of the sample. The tensile test conditions consisted of the initial grip separation of 50 mm and a rate of grip separation of 7 mm/min. The test was performed based on ASTM D828.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was conducted in a spectrometer (Varian Excalibur Series FTS-4000) coupled with an FTIR microscope (Agilent Technologies, UMA 600). Two methods were employed. The first consisted of attenuated total reflectance (ATR) using the FTIR microscope (UMA 600) and germanium crystal. Each spectrum was collected in the range of 4000 to 700 cm<sup>-1</sup> and scanned 144 times at a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. The surfaces of the de-oiled aged paper were analyzed without any additional preparation. Unaged paper was immersed in mineral oil and then de-oiled before FTIR analysis to follow the same sample treatment.

The second technique was FTIR-KBr transmittance using potassium bromide (KBr) pellets. KBr does not absorb in the mid-IR radiation region. This method was used to analyze aged paper samples that were previously milled. A transparent pellet of pure KBr was prepared and ran as a background, and the crushed paper was then mixed with the KBr in a proportion of 1:100 and pressed into a clear glassy pellet. The spectra were collected in the range of 4000 to 400 cm<sup>-1</sup> and scanned 144 times at a resolution of 8 cm<sup>-1</sup>. The nitrogen content incorporated in Insuldur® papers was determined by an elemental analyzer (Perkin-Elmer CHN 2400 series). This instrument uses the combustion method (Dumas Method) to determine the %N content. Paper samples with an approximate weight of 2-3 mg were



weighed using an ultra-micro balance (Perkin-Elmer AD6000). The paper samples were then encapsulated into tin capsules that were placed in the instrument autosampler. The sample was first oxidized in pure oxygen, the combustion products reduced and the different chemical elements (carbon, hydrogen and nitrogen) separated by a chromatograph column. The final nitrogen content was determined by a thermal conductivity detector. Two measurements per analyzed point were performed. At the same time, acetanilide with 10.36% of nitrogen was measured as calibration standard, and EDTA 9.59% as control reference.

The thermal degradation of the Insuldur® paper was analyzed using a thermogravimetric analyzer (TA Instruments, TGA-Q50). The paper samples weighing approximately 17 mg were packed into platinum pans. The test temperature range went from room temperature (around 20°C) to 500°C, and the heating rate was 20°C/min. Dry nitrogen gas was purged through the balance (60 ml/min) and the sample chamber (40 ml/min). The weight percentage versus temperature curve was used to evaluate the effect of the concentration of nitrogen on the thermal stability of the paper samples.

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

The analysis of acidity and the water content in aged Luminol™ was performed but not presented in this article. The acidity of the aged Luminol™ showed that in the case of Insuldur® paper with 1.2% of nitrogen, the acidity increased slightly to reach a maximum of 0.023 mg KOH/g paper at the end of aging. For 2.6% and 4.4% N, the acidity was also very low during the entire aging, lower than the method quantification limit of 0.003 mg KOH/g. The low acidity in all the cases was possibly due to the neutralization action of the nitrogen additives in the paper and the better performance of Luminol™ as insulation fluid.

Regarding the water content, in papers with 1.2%N, a maximum of 20 ppm in Luminol™ was found, which is slightly higher than for 2.6% and 4.4%N, where the values were similar. Once again, the action of the nitrogen bases could explain the low presence of water in the fluids. The 2-FAL concentration was not measured since its concentration in TUK papers is considered negligible. Figure 1 shows the depolymerization of the cellulose in Insuldur® papers with three different nitrogen content percentages. The fast depolymerization rate observed in the first section for all the papers was related with easier accessibility to cellulose amorphous zones to cleave glycosidic bonds. Then, once these zones are almost depleted, the rate of depolymerization decreases due to the very organized structure of the crystalline regions. In the 1.2% N paper, the depolymerization was slightly faster than in the other samples. However, a higher difference in terms of cellulose depolymerization between 1.2% N paper and the other samples was observed, when lower values of DP<sub>v</sub> near to LODP level were reached. The total degradation or conversion of the added stabilizing agents marks an

increment in the depolymerization. For the papers with 2.6% and 4.4% N, the rate of cellulose depolymerization was similar at the end of aging. However, for 4.4% N, the higher nitrogen content produces a higher improvement, which delays the time to reach the LODP.

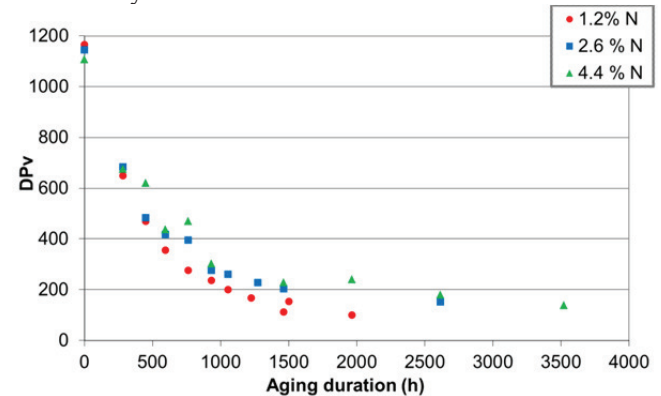


Figure 1. Depolymerization of Insuldur® papers impregnated with Luminol™ with different nitrogen contents.

Figure 2 shows the concentration of methanol dissolved in Luminol™ during aging. The values of methanol were normalized by their respective paper grammage. The increments of nitrogen content in the papers decrease the generation of methanol due to the stabilizing additives that slow down the rupture of the glycosidic bonds. For the paper with 1.2% N, the concentration of methanol was almost linear during approximately the first 1500 hours, after which a plateau level was reached for the rest of the aging. The linear part of the correlation is related with faster bond scissions and consequent formation of methanol from amorphous zones of the cellulose. The plateau tendency is related to the aging of the crystalline zones in the cellulose where there is an organized and compact structure that make the bond scissions difficult and thus methanol formation. For the papers with 2.6% and 4.4% N, similar behaviour was observed as for the paper with 1.2%N. However, higher nitrogen contents in the paper decreased the plateau level for papers with 2.6% and 4.4% N. In both cases, they showed a similar methanol concentration during aging.

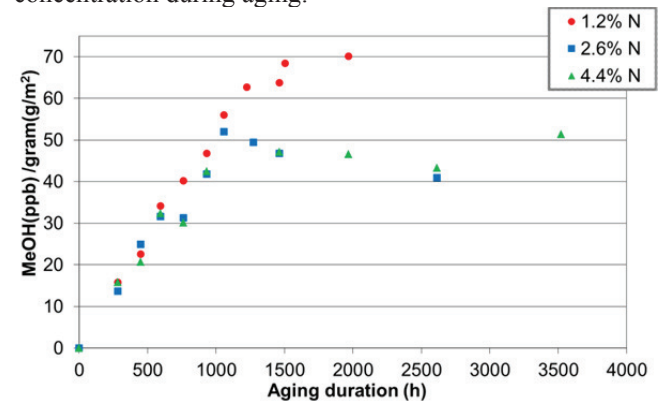


Figure 2. Concentration of methanol during accelerated aging.

The ethanol in Luminol™ was also measured, although the values are not show here. In all cases, the ethanol increased linearly during the aging, with maximum values of 609 ppb

(1.2%N;  $DP_v=153$ ), 551 ppb (2.6%N;  $DP_v=152$ ), and 721 ppb (4.4%N;  $DP_v=138$ ). However, the rate of ethanol generation was higher in the paper with 1.2% N, and lower and similar for the papers with 2.6% and 4.4% N. The ethanol is associated with thermal faults in paper such as hot spots [20]. Thus, the increment of nitrogen additives delays the presence of these faults and at the same time delays the formation of ethanol.

Figure 3 shows the evolution of the loss of the mechanical strength of the papers. As was observed with cellulose depolymerization, two trends in each curve were noted. In the first, a fast loss of paper strength was associated with faster cellulose depolymerization in the amorphous zones. In the second part of the curves, the rate of loss decreased up to the end of aging. This is related with harder depolymerization in the crystalline zones. A correlation was found between the nitrogen content in the paper and the tensile index of the papers. The higher the nitrogen content in the paper, the lower the rate of tensile strength loss.

The increment of nitrogen in paper slows down the rate of molecular chain scission of cellulose, which is directly related to the loss of the mechanical properties of the paper. A visible improvement in terms of tensile index between papers with 1.2% and 2.6%N was observed. For papers with 2.6% and 4.4%N, a smaller enhancement, especially at the end of aging, was detected.

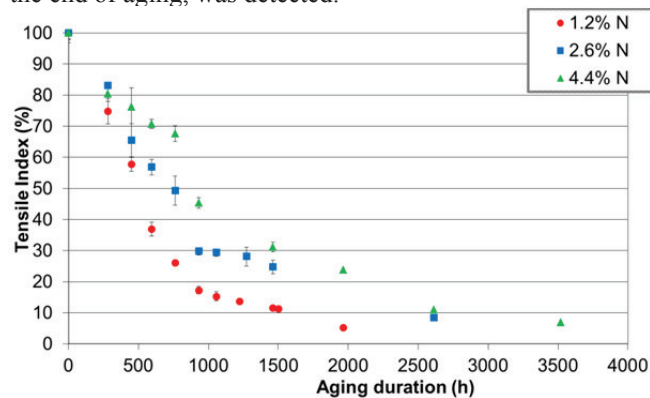


Figure 3. Evolution of tensile index with aging time.

In this study, two aging cells (2.6%N and 4.4%N) aged for 762 hours show results on the measurements of  $DP_v$ , methanol and tensile index (Figures 1-3 respectively) that appear out of the general trend. A presumable human error during the preparation of these particular cells could explain this behaviour.

Figure 4 shows the correlation between the number of scissions (NS) in the cellulose chain and the tensile index of the papers. The NS is expressed as the ratio of the degree of polymerizations: initial ( $DP_{v,0}$ ) and at a defined time ( $DP_{v,t}$ ) minus one. The correlation that is shown is quasi-linear between these parameters: one at the molecular level, depolymerization, and the other at the macro level, the tensile index. The nitrogen content in the paper does not appear to modify the relationship even at the higher nitrogen contents in TUK papers. This correlation explains that even though the tensile strength of the paper varies according to different factors, cellulose depolymerization is

considered the one major factor that triggers the loss of mechanical properties of the paper. The addition of stabilizer additives increases the time required to reach a specific level of degradation; however, in all cases, the cellulose ages and always passes through the same aging stages. This correlation was previously observed for TUK papers [14, 15, 17] with specific nitrogen content. However, the correlation showed in this study was expanded for TUK papers with a higher nitrogen content.

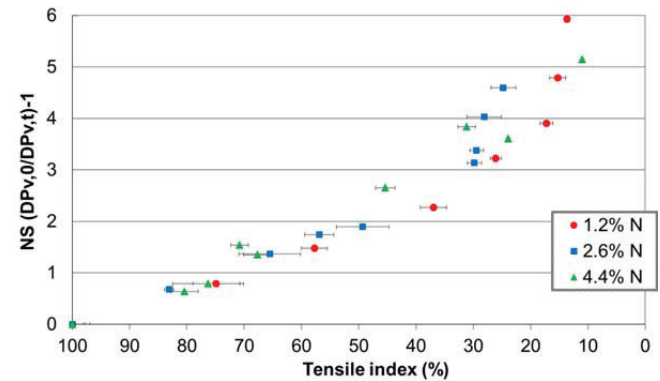


Figure 4. Correlation between tensile index and number of scissions.

Figure 5 shows the correlation between the NS in cellulose chains and the concentration of methanol in Luminol™. The generation of methanol is directly related to the rupture of glycosidic bonds in cellulose chains, which means cellulose depolymerization. This second linear correlation supports the importance of methanol as a chemical marker for monitoring all the stages of the cellulose aging expressed as an increment of NS in the cellulose chain. The increments of nitrogen content in paper did not change this correlation since, as mentioned before, both mechanisms are not physically related and stabilizing additives are not chemically attached to the cellulose. Thus the formation of methanol and the reaction involving nitrogen agents are not related, and at the same time the nitrogen additives seem not to react with the methanol at any concentration.

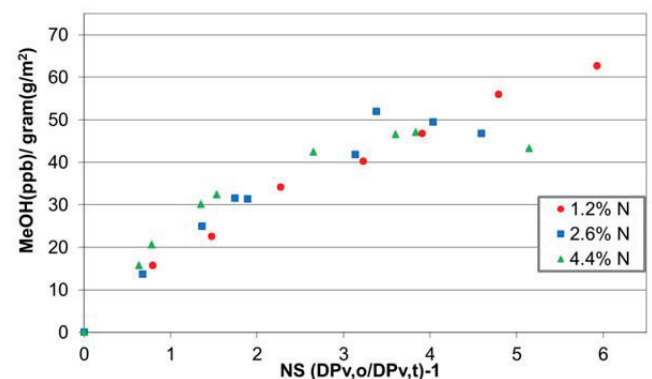
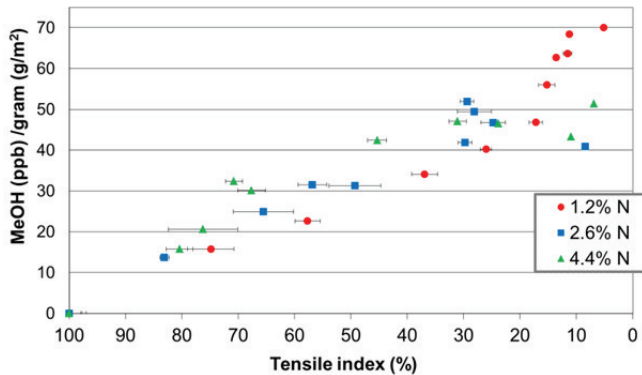


Figure 5. Correlation between number of scissions and methanol concentration.

Figure 6 shows the correlation between the methanol concentration and the tensile index of TUK papers. This third correlation was a deduction from the two previously observed linear correlations [13, 14] and corroborates this study for TUK papers with different nitrogen contents. The

correlation shows that the three studied parameters – cellulose depolymerization, methanol formation and loss of mechanical strength – are physically and intrinsically linked from their origin. The quasi-linear correlation showed that based on the concentration of methanol, the tensile strength of the paper can be estimated under these specific laboratory conditions. However, the correlation could be extrapolated to develop practical tools for monitoring power transformers.



**Figure 6.** Correlation between tensile index and concentration of methanol.

In addition, the correlation appears not to be affected by the increments of the nitrogen content in the papers. The rupture of glycosidic bonds with the formation of methanol involving the loss of mechanical properties is not physically related to the presence of nitrogen additives in the surface of the papers. The addition of stabilizing additives slows down the effects of cellulose aging, but in the end, the cellulose continues aging and moves through the different aging stages. Thus, the correlation between the methanol concentration and tensile index remains independent of the nitrogen content. The seeming lack of a reaction between methanol and the stabilizing additives presents an advantage for methanol as a chemical marker of the aging of TUK papers, unlike 2-FAL. The standard deviation of the tensile index values produces a loss of linearity over the correlation. This also affects the estimations of tensile index using methanol concentration showing certain variability. Thus, a certain concentration of methanol could be associated with a specific range of tensile index but not a specific value.

The effect of an increase in the content of stabilizing additives over the cellulose depolymerization and the loss of tensile index was examined. A comparison was done using as comparison point the values of the paper with 1.2%N. The aging time needed to reach a level of DP<sub>v</sub> of 200 and 20% of the initial tensile index was presented in Table 2.

The aging curves were fitted over time using the software CurveExpert® Professional 2.3. The aging times were calculated from the fitting equations for both properties. The standard deviation, denoted as  $\pm$ , was estimated by error propagation. Even though the uncertainties are significant, each increment of stabilizing additives in the paper lengthened the time required to reach certain

depolymerization or tensile index values. The improvement observed on the depolymerization with the addition of stabilizing additives in the paper is direct. For tensile index, the improvement between the values of papers with 1.2%N and 2.6%N is higher than the improvement shown between the values for papers with 2.6% and 4.4% N. This suggests a possible saturation limit in the amount of stabilizing additives that can be used in TUK papers. This is also palpable observing the behaviour of the papers with 2.6%N and 4.4% N at 2500 h (Figures 1 and 3).

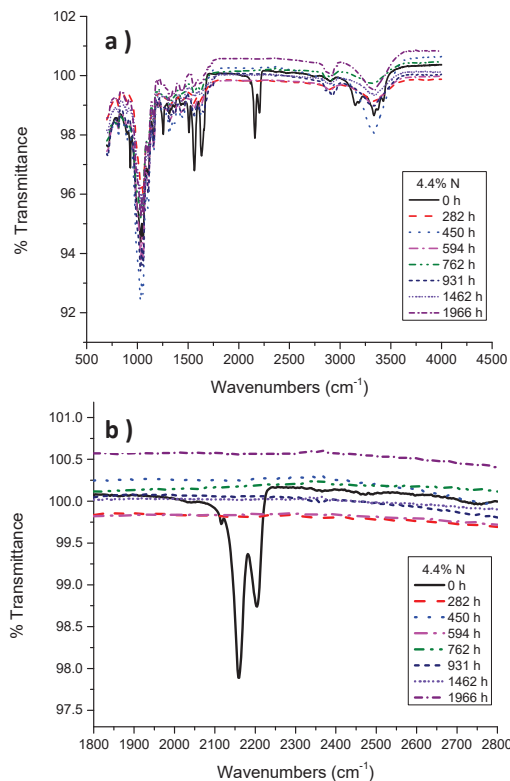
**Table 2.** Improvement in cellulose depolymerization and tensile index with the increment of stabilizing additives.

TUK	1.2% N	2.6% N	4.4% N
Time (h) to DP <sub>v</sub> = 200	1039 $\pm$ 72	1510 $\pm$ 140	2070 $\pm$ 320
Improvement (%)	--	45 $\pm$ 17	99 $\pm$ 34
Time (h) to Tid <sub>x</sub> = 20%	892 $\pm$ 75	1704 $\pm$ 480	2330 $\pm$ 470
Improvement (%)	--	91 $\pm$ 56	161 $\pm$ 57

Figure 7a shows the FTIR-ATR spectra of new and aged TUK paper with 4.4% N from 500 cm<sup>-1</sup> to 4500 cm<sup>-1</sup>. The spectra show changes in peak intensity over the aging process. Figure 7b shows the details of the FTIR-ATR peaks spectra corresponding to dicyandiamide in Insuldur® paper containing 4.4% of nitrogen at different aging times. Dicyandiamide together with melamine and polyacrylamide are added as stabilizing agents in Insuldur® papers during the final crinkle process in micro crepe papers. Among the three stabilizing additives, only dicyandiamide is easily detectable by FTIR. The FTIR bands for the other additives may overlap with bands of other compounds. The dicyandiamide in TUK paper with 4.4% N was identified with a double peak, observed around 2200 and 1600 cm<sup>-1</sup> in FTIR spectra. In the second measurement at 282 hours of aging, and for the rest of the aging, the double peak becomes a plateau. This behavior shows a fast reaction of dicyandiamide with the aging products of cellulose and Luminol™, producing new compounds derived from the original dicyandiamide. However, no peaks for the new decomposition compounds in the FTIR spectrum were detected, again possibly due to overlapping. Even at 170°C, the thermal decomposition of dicyandiamide was discarded because it starts at 250°C for the pure compound. Similar behaviour was observed in the samples containing 1.2% and 2.6% of nitrogen. The dicyandiamide reacts by neutralizing part of the acids and consuming part of the water to form or decompose in other compounds such as other types of amides that continue working, which slows the aging mechanism.

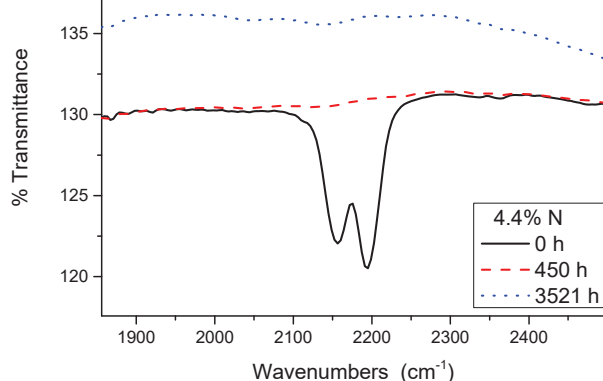
It is likely that other nitrogen additives also show a similar behavior. In the literature, there was an attempt to correlate the decomposition of dicyandiamide and the depolymerization of the cellulose [1]. However, since both processes are not related, they could not be correlated.





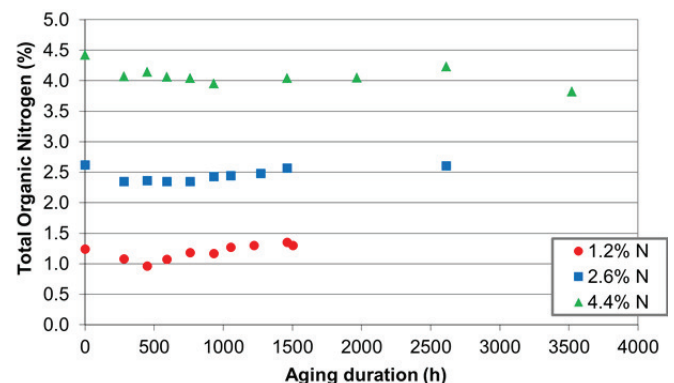
**Figure 7.** A) FTIR- ATR spectra of Insuldur® paper containing 4.4% nitrogen. B) Detail of spectra between 1800 and 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

Due to the characteristics of the FTIR-ATR technique, a surface analysis was done of a sample with a limited depth of penetration in ATR mode, about 0.5 to 5  $\mu\text{m}$  [21]. A hypothesis was explored that part of the dicyandiamide could be found covered by the crinkles of the micro crepe paper and thus not detected by FTIR-ATR. To study this possibility, three samples consisting of two aged and one new paper with 4.4% N were milled and mixed with KBr pellets. This provided more representative samples that considered the whole paper structure and not only the surface. The FTIR spectra are shown in Figure 8. The FTIR spectrum once again showed the characteristic double peak of the dicyandiamide for new paper and the subsequent change to a plateau in aged samples, discarding our hypothesis and confirming that all the dicyandiamide was transformed into other compounds.



**Figure 8.** FTIR spectra of paper samples with 4.4% nitrogen mixed with KBr.

Figure 9 shows the values of total nitrogen content in new and aged Insuldur® papers measured using the Dumas Method (combustion method). The precision of the measurement varies with the amount of nitrogen in the sample. The relative standard deviation (%RSD) was calculated: 5% for 1.2%N, 3% for 2.6%N and 2.5% for 4.4%. In the three cases, during aging, the nitrogen content decreased slightly and maintained a similar value for the rest of the aging. This behavior was not in line with the expectation that a progressive consumption of the nitrogen additives during aging would be observed, as was noted with the FTIR for dicyandiamide. Since the stabilizing additives are not chemically attached to the cellulose structure, it is logical to assume that polar interactions occur between them due to the polar nature of cellulose and the nitrogen additives. The stabilizing compounds, in their original and decomposed form, appear to remain attached by polar forces to the cellulose during the aging process, which causes the total nitrogen content to change only slightly. It also explains why, after the disappearance of the dicyandiamide bands by FTIR-ATR, the rate of molecular chain scission of the cellulose did not show an abrupt change. This is because the decomposed forms of the nitrogen additives continue reacting and slowing down the cellulose aging mechanisms. Also, these results confirm that most of the nitrogen did not migrate toward the oil and remained attached to the paper. The Dumas Method is a reliable method, even with its limitations, for measuring the nitrogen content to characterize a paper as thermally upgraded paper, as suggested by Prevost [5]. This is a valid solution for the paper industry, as an alternative to the time-consuming and expensive Kjeldahl method. Finally, a correlation could not be established between the stabilizing additives or nitrogen content and the level of degradation of the paper mainly due to the fact that both processes were not physically related. For this reason, chemical markers such as methanol and ethanol are adequate tools for assessing cellulose aging in Kraft and TUK papers.



**Figure 9.** Total nitrogen content during accelerated aging.

Figure 10 shows the thermal gravimetric analysis (TGA) curves of Insuldur® paper samples. In Figure 10a, the rate of loss of mass for the new three papers was low and very similar from 20°C to around 300°C. In this temperature range, the papers showed good thermal stability with



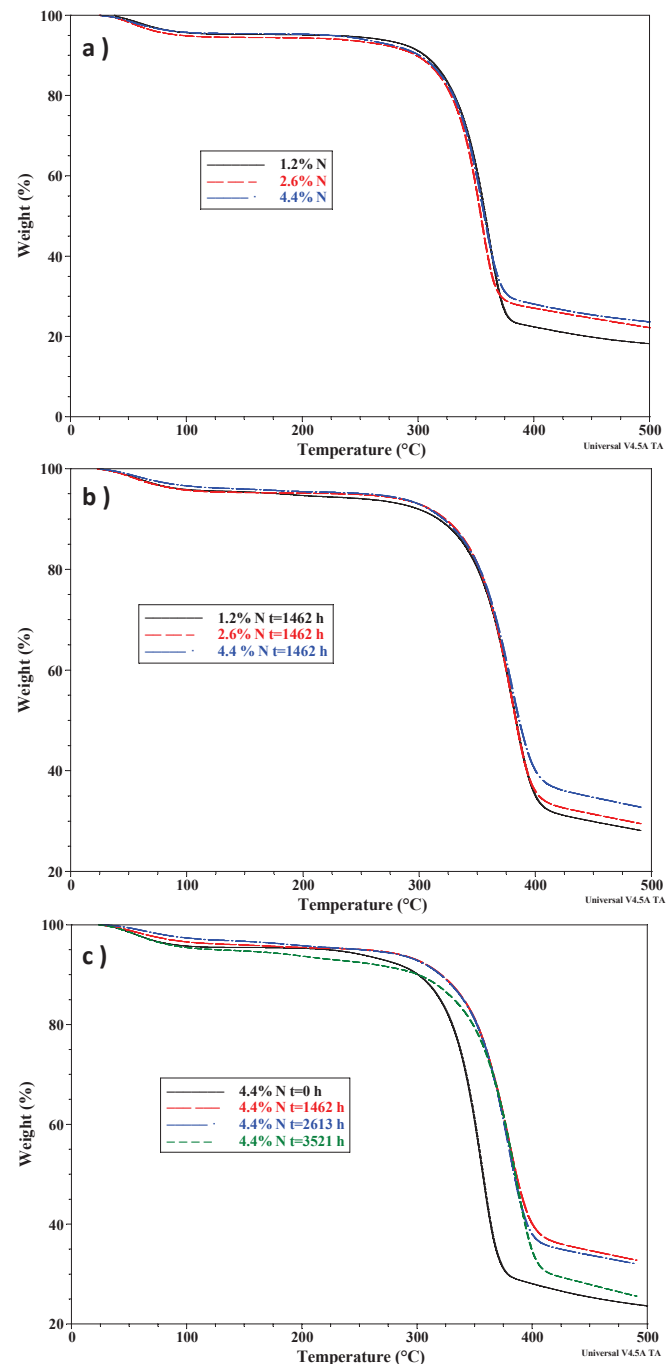
minimal mass loss. Starting at 300°C and up to approximately 375 °C, the three papers showed a similar and rapid loss of mass that was almost linear with the increment of temperature. From 375 to 500 °C, a change was shown: the paper with lower nitrogen content showed a higher loss of mass, which revealed the influence of the nitrogen content on the paper. Papers with 2.6% and 4.4%N have a similar performance in this temperature range. Figure 10b shows the thermal decomposition of paper samples aged for 1462 hours. They showed similar behaviours in the first and second part of the curve, as observed in new papers. In the third section of the curves, the initial points were shifted from 375° to 400°C. This change may possibly be due to the fact that the aged samples began the test with a lower mass, lower grammage and cellulose amorphous structures than the new paper samples that contained a higher percentage of amorphous structures. Once again in this third section, the higher the content of nitrogen in the paper, the lower the paper mass loss that was detected. In Figure 10c, new and aged paper samples with 4.4% N were analyzed. Two behaviours were observed: one for the new paper and other for the aged papers. The different behaviours that were observed were again related to the loss of amorphous structures and lower grammage in the aged samples. In the aged samples, with the increment of aging time, a higher mass loss was detected. For the sample with 3521 hours of aging, the mass loss was even higher from the beginning than the others aged samples. This suggests that under these aging conditions the paper was severely damaged.

#### 4 CONCLUSIONS

Accelerated aging was done of Insuldur® thermal upgraded Kraft papers with three different nitrogen contents impregnated in Luminol™ at 170°C. The results provide a better understanding of cellulose aging when stabilizing additives are used. The use of stabilizing additives based on nitrogen in Kraft papers decreased the depolymerization rate, the loss rate of tensile index and improved the lifespan of the paper. However, a decrease in the effectiveness of improving the lifespan of the paper by increasing the nitrogen content was shown. The increment of nitrogen content decreases the rate of depolymerization e.g. the higher the content of stabilizing additives, the lower depolymerization was observed. This was not the case for the tensile index, where the increment of additives in papers from 1.2% to 2.6% N (1.4 % N more) produces a higher improvement than for the increment from 2.6% to 4.4% N (1.8% N more). This fact, together with similar low values observed in the papers with 2.6% and 4.4%N for the degree of polymerization and tensile index and similar values for methanol and ethanol concentrations during the last part of the aging, presupposes some kind of saturation limit in the amount of stabilizing additives added to produce TUK papers.

Methanol and ethanol proved to be excellent chemical markers for monitoring cellulose aging in thermally upgraded papers, unlike 2-FAL. Alcohol markers can

follow the different stages of cellulose aging even with increments in the content of nitrogen additives. It appears that there is no chemical interaction between the alcohol markers and the stabilizing additives.



**Figure 10.** Thermal gravimetric analysis curves: a) New paper samples, b) Aged paper samples at 1462 hours of aging and c) Paper sample with 4.4%N at different aging durations.

A quasi-linear correlation between the tensile strength of paper and methanol concentration dissolved in Luminol™ was shown. The different nitrogen contents in the papers did not greatly influence this relationship. The use of stabilizing additives will change the time for attaining certain levels of paper degradation, but not the main aging

mechanism (acid hydrolysis), which drives the degradation of the cellulose in Kraft and TUK papers. This correlation could be extrapolated and used to develop tools for assessing the state of the solid insulation of in-service power transformers.

Paper samples were analyzed using the FTIR-ATR and Dumas methods to better understand how stabilizing agents are consumed or transformed during the aging process.

The FTIR-ATR dicyandiamide spectrum showed a fast decomposition of this additive during aging. However, the derivative dicyandiamide decomposition compounds continue to slow down cellulose aging. Similar nitrogen contents of papers with the Dumas Method during accelerated aging were shown. These findings support that the decomposition compounds from original stabilizing additives continue to be attached to the paper and to work as stabilizing agents. The polar affinity between the stabilizing compounds based on nitrogen and cellulose causes the nitrogen compounds to remain on the cellulose side and not migrate towards the Luminol™. This could explain why the nitrogen content is not highly variable from the beginning to the end of the aging process.

The total nitrogen content measurements with the Dumas Method proved to be a good way to determine whether a paper could be considered thermally upgraded or not. This method is reliable and faster compared to the Kjeldahl Method or ASTM D982.

A correlation between the dicyandiamide content and cellulose depolymerization was discarded since there are no physical or chemical connections between the two parameters.

The TGA analysis of new and aged paper samples showed the influence of the use of stabilizing additives on the thermal decomposition at high temperatures. The samples with a higher nitrogen content, new or aged samples, performed better, especially at high temperatures where the difference was more notable. Differences were also noted in samples aged over long periods compared with less aged samples with the same initial nitrogen content. This means that the thermal performance of TUK papers changes with the level of cellulose degradation.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Hydro-Québec, Électricité de France and MITACS for supporting this project. They would also like to thank Steve Duchesne, Marie-Josée Vigeant, Kim Noël, Sylvie Gagnon and Brigitte Morin from IREQ for their technical assistance. The authors are grateful to Germain Larocque, M.Sc., for their useful comments and advice.

## REFERENCES

- [1] L. Mildemberger, M. C. Andreoli, G. C. d. Silva, H. N. d. Motta, J. V. Gulmine, and M. Munaro, "Correlation between stabilizer consumption and degree of polymerization of thermally upgraded paper aged in insulating natural ester and insulating mineral oil," *Polimeros*, vol. 26, pp. 61-65, 2016.
- [2] D. H. Shroff and A. W. Stannett, "A review of paper aging in power transformers," *IEEE Proceedings C - Generation, Transmission and Distribution*, vol. 132, pp. 312-319, 1985.
- [3] I. Fofana, H. Borsi, E. Gockenbach, and M. Farzaneh, "Aging of transformer insulating materials under selective conditions," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 17, pp. 450-470, 2007.
- [4] K. Miyagi, E. Oe, and N. Yamagata, "Evaluation of Aging for Thermally Upgraded Paper in Mineral Oil," *Journal of International Council on Electrical Engineering*, vol. 1, pp. 181-187, 2011/04/01 2011.
- [5] T. A. Prevost, "Thermally upgraded insulation in transformers," in *Proceedings Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo, 2005.*, 2005, pp. 120-125.
- [6] L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, and T. J. Painter, "Aging of oil-impregnated paper in power transformers," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 19, pp. 230-239, 2004.
- [7] R. M. Morais, W. A. Mannheimer, M. Carballeira, and J. C. Noualhaguet, "Furfural analysis for assessing degradation of thermally upgraded papers in transformer insulation," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 6, pp. 159-163, 1999.
- [8] K. B. Liland, M.-H. G. Ese, C. M. Selsbak, and L. Lundgaard, "Ageing of oil impregnated thermally upgraded papers," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2011, pp. 1-5.
- [9] C. Jing, D. Zhenyu, Xu Qun, L. Lina, and J. Rohrer, "Determination of Dicyandiamide in Milk Powder; Application note 1095," Thermo Fisher Scientific 2014.
- [10] J.-B. Zhang, Z.-C. Tan, S.-H. Meng, S.-H. Li, and L.-M. Zhang, "Heat capacity and thermal decomposition of dicyandiamide," *Thermochimica Acta*, vol. 307, pp. 11-15, 1997/11/24 1997.
- [11] D. R. Kimbrough and A. C. Jensen, "Using the Melamine Contamination of Foods To Enhance the Chemistry Classroom," *Journal of Chemical Education*, vol. 87, pp. 496-499, 2010/05/01 2010.
- [12] J. Jalbert, R. Gilbert, P. Tétreault, B. Morin, and D. Lessard-Déziel, "Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4-β-glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system," *Cellulose*, vol. 14, pp. 295-309, 2007.
- [13] R. Gilbert, J. Jalbert, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: Standard wood kraft insulation," *Cellulose*, vol. 16, pp. 327-338, 2009.
- [14] R. Gilbert, J. Jalbert, S. Duchesne, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 2: Thermally-upgraded insulating papers," *Cellulose*, vol. 17, pp. 253-269, 2010.
- [15] J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, B. Morin, M. Ryadi, and R. Gilbert, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 3: extension of the study under temperature conditions over 120 °C," *Cellulose*, vol. 22, pp. 829-848, 2015.
- [16] N. Yamagata, K. Miyagi, and E. Oe, "Diagnosis of thermal degradation for thermally upgraded paper in mineral oil," in *Condition Monitoring and Diagnosis, 2008. CMD 2008. International Conference on*, 2008, pp. 1000-1004.
- [17] O. H. Arroyo, I. Fofana, J. Jalbert, and M. Ryadi, "Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, pp. 3625-3632, 2015.
- [18] O. H. Arroyo, J. Jalbert, I. Fofana, and M. Ryadi, "Temperature dependence of methanol and the tensile strength of insulation paper: kinetics of the changes of mechanical properties during ageing," *Cellulose*, vol. 24, pp. 1031-1039, 2017.
- [19] J. Jalbert, S. Duchesne, E. Rodriguez-Celis, P. Tétreault, and P. Collin, "Robust and sensitive analysis of methanol and ethanol from cellulose degradation in mineral oils," *Journal of Chromatography A*, vol. 1256, pp. 240-245, 9/21/ 2012.
- [20] E. M. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, J. Jalbert, and M. Ryadi, "Understanding ethanol versus methanol formation from insulating paper in power transformers," *Cellulose*, vol. 22, pp. 3225-3236, 2015.
- [21] Pike-Technologies, "ATR – Theory and Applications: Application note #611 " 2011.



**Oscar Henry Arroyo Fernández** was born in Lima, Peru. He obtained his B.Sc. degree in mechanical engineering in 2003 from the Pontifical Catholic University of Peru. In 2008, he obtained his master's degree in chemical engineering at École Polytechnique in Montreal. Since 2013, he is researching for his PhD in engineering at Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), Canada. He has authored/coauthored few technical papers in the

field transformers diagnostics or monitoring.



**Issouf Fofana** (M'05-SM'09) obtained his electro-mechanical engineering degree in 1991 from the University of Abidjan (Côte d'Ivoire), and his master's and doctoral degrees from École Centrale de Lyon, France, in 1993 and 1996, respectively. He was a postdoctoral researcher in Lyon in 1997 and was at the Schering Institute of High Voltage Engineering Techniques at the University of Hanover, Germany from 1998 to 2000. He was a Fellow of the Alexander von Humboldt Stiftung from November 1997 to August 1999. He joined

Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), Quebec, Canada as an Associate Researcher in 2000, and he is now a professor there. Dr. Fofana has held the Canada Research Chair, tier 2, of insulating liquids and mixed dielectrics for electrotechnology (ISOLIME) from 2005 to 2015. He is actually holding the Research Chair on the Aging of Power Network Infrastructure (ViAHT), director of the MODELE laboratory and director of the International Research Centre on Atmospheric Icing and Power Network Engineering (CenGivre) at UQAC. Professor Fofana is an accredited professional engineer in the province of Quebec. He is currently a member of the DEIS AdCom and member of the international scientific committees of few IEEE DEIS-sponsored or technically-sponsored conferences (ICDL, CEIDP and ICHVE). He is a member of the ASTM D27 committee. He has authored/co-authored over 220 scientific publications, two book chapters, one textbook, and holds three patents.



**Jocelyn Jalbert** (M'02-SM'09) was born in Canada in 1967. He obtained his B.Sc. degree (1990) in chemistry, M.Sc. degree (1992) in analytical chemistry from Université de Montréal (Québec, Canada) and Ph.D. (2009) in energy and materials at Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie et Matériaux (Québec, Canada). He joined Hydro-Québec's Research

Institute in 1992 where his main contributions were taking part in the development and normalization of a headspace method for DGA analysis, and the assessment of trace amounts of moisture in transformer oil. More recently, he is heading a major project on insulating paper degradation. He is a senior member of the IEEE, member of the ASTM D27 Committee, and secretary of CIGRE A2-D1.46 – Field experience with transformer insulation ageing markers (2012- ).



**Esperanza Mariela Rodriguez Celis** was born in Lima, Peru. She received her B.Sc. degree in chemistry from the Pontifical Catholic University of Peru in 2002. She obtained her M.Sc. degree in Pharmacy and Ph.D. in chemistry from the University of Florida (Gainesville, Florida) in 2007 and 2009, respectively. She joined Hydro-Québec's Research Institute in 2011. Her field of research is chemical markers of cellulose degradation in power transformers.



**Lidia B. Rodriguez** was born in Lima, Peru. She received her B.Sc. degree in chemical engineering from the National University of San Marcos in 2004. She obtained her Ph.D. degree in biomedical engineering from the University of Toledo (Toledo, Ohio) in 2013. She joined the University of Toledo as a materials research scientist in 2013. Her main research interests are the synthesis and characterization of polymeric materials for diverse applications such as medicine, electronics, and aerospace.



**Mohamed Ryadi** was born in Morocco. He obtained his M.Sc. degree in physics from the University of Maine (France) in 1987 and graduated from the Institut Supérieur des Matériaux du Mans (France) in 1989. He worked in the power transformer industry at ALSTOM in Paris at the Saint Ouen factory for 20 years. He has worked in R&D and the electrical design of large power transformers and traction transformers. He was responsible for the factory's

high-voltage test laboratory. He joined EDF R&D Transformers and Generators in January 2010, and is the project manager for power transformer availability for power generation. He was the French national member in the CIGRE SC D1 from 2004 to 2010 and is currently contributing to the A2 and D1 CIGRE working groups. He was actively involved in the last revision of IEC 60076-2 (2011).

## **ANNEXE 1 - ARTICLE D**

**O. H. Arroyo**, I. Fofana, J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, S. Gagnon et M. Ryadi

**Aging characterization of electrical insulation papers impregnated with synthetic ester and mineral oil: correlations between mechanical properties, depolymerization and some chemical markers,**

Article soumis à IEEE Transactions IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, septembre 2016.

# Aging Characterization of Electrical Insulation Papers Impregnated with Synthetic Ester and Mineral Oil: Correlations Between Mechanical Properties, Depolymerization and Some Chemical Markers

**Oscar H. Arroyo, Issouf Fofana**

Research Chair on the Aging of Power Network Infrastructure (ViAHT)  
Université du Québec à Chicoutimi  
555, boulevard de l'Université  
Chicoutimi, Québec, G7H 2B1, Canada

**Jocelyn Jalbert, Sylvie Gagnon, Esperanza Rodriguez-Celis, Steve Duchesne**

Institut de recherche d'Hydro-Québec  
1800 boulevard Lionel-Boulet  
Varenes, Québec, J3X 1S1, Canada

and **Mohamed Ryadi**

Électricité de France, Themis-Groupe Transformateur & Alternateur  
7 boulevard Gaspard Monge  
Palaiseau, 91120, France

## ABSTRACT

This article presents a comparative study of two types of transformer solid insulation: standard Kraft and thermally upgraded Kraft papers. The paper samples were impregnated with two different fluids, namely a synthetic dielectric ester fluid, Midel 7131, and a synthesized mineral oil, Luminol Tri. The impregnated papers were submitted to, accelerated aging at 150°C for extended periods. The results show that for the first hours of aging, the cellulose depolymerization was similar for all the four studied cases. At a specific point, the paper samples aged in the ester fluid exhibited a lower depolymerization exceeding the 8000 hours of aging without reaching the *levelling-off degree of polymerization* (LODP). A similar trend was observed through the decrease of mechanical properties of papers in the ester-based oil. Nevertheless, a relationship between the degree of polymerization and the mechanical properties accessed by the tensile testing was obtained regardless of the type of paper or oil. The total acidity in the ester fluid was higher than in mineral oil. Methanol, a chemical marker that is closely linked to the rupture of 1,4- $\beta$ -glycosidic bonds of cellulose, showed a partial sensitivity to the cellulose aging in the ester fluid. Furan (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O) content was monitored during the aging and its concentration was found to be sensitive to the depolymerization along with the decrease in the mechanical properties of cellulose papers regardless of the type of paper. More importantly, its concentration was found to be dependent on the type of oil. More investigations are needed to further confirm the importance of furan as an indirect indicator of the mechanical performance along with its correlation with the depolymerization of paper aged in ester fluids.

Index Terms – Synthetic ester; Midel 7131; high molecular weight acids; low molecular weight acids; mechanical properties; power transformers; degree of polymerization; methanol; ethanol; furan; insulating paper.



## 1 INTRODUCTION

A suitable insulation fluid for power transformers has good dielectric and heat transfer properties, low viscosity, stability against oxidation and thermal degradation, low cost, extensive availability, and a long service life [1]. It should also provide information on the condition of the transformer, including the insulation paper.

Mineral oil, which fulfills the above requirements, is the major dielectric fluid for power transformers, used in billions of litres [1]. Lately, due to environmental policies, concerns such as biodegradability, nontoxicity and hazardousness, higher fire point, ease of recyclability, and disposability have increased [2]. Mineral oil has poor biodegradability, between 20 and 40% [3], low moisture tolerance, is obtained from non-renewable sources, and is highly inflammable.

On the other hand, natural and synthetic esters hold higher flash and fire points, higher moisture saturation limit, good thermal stability and meet environmental requirements. This doesn't necessarily mean that esters are superior to mineral oil. Each type of fluids has its advantages and drawbacks [4]. Some authors claimed that the esters have some better dielectric properties than mineral oil such as dielectric strength (breakdown voltage) [5-8] and permittivity (dielectric constant) [7, 9]. However, care should be considered if the measurements were performed without taking in consideration moisture and other particle (contaminants, gas bubbles, etc.) contents [10]. Regarding the breakdown voltage, the values are similar for both fluids when the comparison is made under the same relative water content [10]. Mineral oils show better performance for unaged and clean samples [10, 11]. Other characteristics of esters are clearly inferior than mineral oil, namely their high viscosity [6, 7, 12], higher turbidity [4], higher power factor [7], dielectric dissipation factor [13], and easier propagation of streamer to induce a lower lightning breakdown strength [14-19].

The accelerated aging of papers (Kraft and TUK types) and pressboard in natural and synthetic esters has been studied at high temperatures between 120° and 180°C [13, 20-27]. These studies have shown that during the aging of paper impregnated with natural esters, the cellulose depolymerization is slower, which means under these specific aging conditions better paper stability is noted in comparison with mineral oil [13, 20-23, 26, 28]. When using natural esters, transformers are free of corrosive sulphurs harmful to copper windings [29]. The decrease in the rate of the paper's tensile strength is also slowed down [6, 7, 20-22, 24-26, 30, 31]. When mineral oil is mixed with esters, the mixed fluid shows an improvement on some dielectric properties along with the water saturation limit [32, 33]. However, esters are not highly resistant to oxidation, as the double bonds in the unsaturated fatty acids are easily oxidized in natural esters [7]. Other limitations for the use of esters are their higher cost, compared with mineral oil, and the high concentration of water and acids generated during aging.

The high concentration of water in insulation fluids is deleterious to the transformer operation. Large amounts of

moisture increase the fluid's conductivity along with the likelihood of bubble formation which deteriorates the dielectric performance. In addition, doubling the amount of water in cellulose accelerates aging by a factor of ten [11]. However, the high moisture saturation limit of esters allows a higher amount to be dissolved compared with mineral oils. This reduces the risk of the hazardous presence of emulsions, free water in fluid, and the formation of bubbles [34].

The ability of esters to absorb water due to polar affinity, via diffusion from the degradation of cellulose, helps to "dry" the cellulose during equilibrium and slows down the cellulose aging rate [4, 30, 33, 35, 36]. The water dissolved in esters is consumed by hydrolysis to form high molecular weight (HMW) free fatty acids. These acids correspond to reactive -OH groups in the cellulose chains via transesterification, which produces stable cellulose [4, 26, 37]. At the same time, more water migrates by diffusion from the paper to compensate for the water consumed by hydrolysis, thus establishing a new paper/ester equilibrium [7, 38]. With less available water, the concentration of carboxylic acids decreases and the acid hydrolysis is thus slowed down [39]. It was reported that the initial amount of water in the paper has a low impact on the aging rate of cellulose in natural esters [28, 40].

The high concentration of fatty acids in esters readily increases the total acidity in comparison with mineral oil. These HMW acids are still thought to be harmless to cellulose [41]. Only low molecular weight (LMW) acids, probably produced during cellulose aging [7, 42], aggressively impact cellulose depolymerization via the acid hydrolysis mechanism [7]. The measurement of total acidity does not provide information on the type of acids and their characteristics (hydrophilic, hydrophobic, low or high molecular weight, polar character). Consequently, total acidity is not a good indicator for ester aging or for mineral oil aging [7, 43]. Until now, there have been no standard methods for measuring LMW acids in cellulose. Still, based on the polar character of LMW acids, paper aged in esters was washed with water to extract the LMW water soluble acids [44, 45]. The measured total acid of this solution showed a correspondence with the decrease in tensile index [44]. However, this method for measuring LMW acids from cellulose does not guarantee that all the LMW species are taken during the washing process.

Esters have been used as insulation fluids for at least 25 years, mainly in distribution transformers [2, 7], medium power transformers, 420 kV and 450 kV [46, 47], and for special applications such as traction transformers. Medium-size power transformers filled with natural esters have shown a better performance than those operated with mineral oil [46]. However, there is only a limited number of transformer units filled with esters, and no large power transformers have been filled and tested with esters as insulation fluid. This could be due to a lack of knowledge about the long-term performance of esters. In addition, aging studies of natural esters showed that their early oxidation produces a gumming process of unsaturated ester bonds [48] which leads to a high increment in fluid

kinematic viscosity and hot spot temperatures in transformers [46]. The synthetic esters showed a better stability against oxidation compared to natural esters; however, the increase in kinetic viscosity in aged synthetic esters is higher than for mineral oil [48]. These effects do not make the retrofilling of esters in mineral oil transformers any easier. The inner cooling circuit must be redesigned or the cooling capacity increased for esters to be used, which means higher costs [47].

Another limitation for the use of esters in power transformers is associated with the limitations of diagnostic tools for assessing the condition of the complex esters/paper. The currently known methods such as dissolved gas analysis (DGA) are being developed for non-mineral oils[49, 50]; however more studies are still needed to improve the interpretation schemes for esters [35]. Additionally, there are no chemical markers to monitor the paper aging in esters. The use of carbon oxides [13, 41] and 2-FAL for Kraft paper in the FR3 and BIOTEMP samples has many drawbacks and lacks sensitivity for monitoring cellulose aging [30, 37, 51]. A similar problem was found for acidity, the power factor, and the dielectric dissipation factor. High values of these parameters imply worse dielectric properties, but this does not apply to aged natural esters [7].

The depolymerization of cellulose impregnated with an insulation fluid is related to the acid hydrolysis, oxidation and pyrolysis. These cellulose aging mechanisms simultaneously affect the cellulose chains. However, acid hydrolysis was probed to be the main mechanism that drives the aging of cellulose paper in Kraft and TUK papers for a large range of temperatures (60-210°C) and different types of insulation fluids [52-55].

The goal of this study is to provide a better understanding of the complex synthetic esters/paper aging. The relationship between the changes in mechanical properties and depolymerization is explored as well as the use of chemical markers as a potential assessment tool for ester-filled transformers.

## 2 EXPERIMENTAL SECTION

### 2.1 MATERIALS

Two wood Kraft insulating papers were tested, namely a standard paper, Munsjökö, and a thermally-upgraded Insuldur type paper, Rotherm. The characteristics of these papers have been presented in a previous contribution [56].

Inhibited iso-paraffin synthesized mineral oil (Luminol TR/TR-I by Petro-Canada and the synthetic ester Midel 7131 by M&I Materials Ltd. were used as impregnation fluids. Luminol oil is very stable to oxidation and produces less acidity than regular mineral oil. Midel 7131 is a pentaerythritol-tetra synthetic ester based on a glycerol backbone with four acid chains. Midel 7131 is a more polar fluid than mineral oils due to the high electronegative of its -COOR groups [19]. The electrical or physico-chemical characteristics of Midel 7131, i.e. high viscosity and better stability against hydrolysis, are based in the almost complete esterification of its alcohol base [48]. The

properties of these two electrical insulation fluids, according to the manufacturers, are presented in Table 1.

**Table 1.** Properties of dielectric fluids

	Units	Midel 7131	Luminol TRi
Density at 20°C	g/mL	0.97	0.83
Kinematic viscosity at 40°C	mm <sup>2</sup> /s	29	8.42
Acidity	mg KOH/g	<0.03	<0.01
Flash point	°C	260	170
Breakdown voltage	kV	75	93
Pour point	°C	-56	-65
Initial water content	ppm	50	<20
Water saturation limit at 20°C	ppm	2700	100

### 2.2 ACCELERATED AGING PROCEDURE

The following mass distribution of the materials was used for each aging cell: paper (13 strips): 1.85 g of standard Kraft or 2.70 g of TUK, 55 g of copper, and 260 ml of insulating fluid: 225 g of Luminol or 252 g of Midel. For additional details on the materials and equipment, readers may refer to our previous study [56].

The paper samples were cut into strips and placed on copper holders made of copper wire. They were then dried in the antechamber of a glove box at 40°C for 48 hours under vacuum atmosphere. After this process, the insulating fluids and the paper samples were placed in a double glove box at 0.9% relative humidity for at least one week for conditioning. The water content in paper was determined by titration using a Karl-Fischer coulometer according to ASTM D1348 Method C. Once the materials reached the required equilibrium, the paper samples were placed inside the aging cells and impregnated with the respective dielectric fluid. The aging cells at air atmosphere were closed inside the glove box to avoid external sources of humidity.

The stainless steel aging cells were placed inside air-forced ovens (Salvis lab, type TC-100S) at 150°C. At specific times, the cells were removed for analysis. They were then cooled at laboratory temperature around 20°C for 24 hours. This cooling time is important to avoid different equilibrium conditions when opening the aging cells. Oil aliquots were extracted for different analyses. Once opened, the cells were not returned back to the oven. The paper samples were de-oiled with hexane and then conditioned under a laboratory hood at room temperature for at least 48 hours. The de-oiled samples were then first used to measure the tensile index, after which the same paper strips were used to determine the degree of polymerization (DP<sub>v</sub>).

The end of the test period was established when the levelling-off degree of polymerization (LODP) was reached. The LODP corresponds to the average length of the crystalline region of the cellulose. However, due to a slow depolymerization reaction observed for Midel, the aging experiment was stopped at a DP<sub>v</sub> value higher than the LODP.

### 2.3 ANALYSIS TECHNIQUES

The oil aliquots taken right after the aging cells were opened to avoid the loss of volatile compounds, using volume marked syringes. In the case of aged Midel

samples, this process was cumbersome and longer than for Luminol due to Midel's high viscosity.

The alcohols, methanol and ethanol dissolved in the insulating fluids were analyzed using headspace gas chromatography with mass spectrometry detection. A detailed description of this method is presented elsewhere [57]. Some of the Midel oil samples were sent for analysis to a commercial laboratory to confirm the results.

The furan molecule ( $C_4H_4O$ ) was observed upon examination of the resulting chromatograms of the alcohols method. To monitor its presence in the aged oil samples, calibration standards of with concentrations between 0 and 2500 ng/g (ppb) were prepared in Luminol oil. The quantification was determined by integrating the furan signal of  $m/z$  68 normalized by the internal standard method (deuterated ethanol)  $m/z$  33. This furan analysis was performed simultaneously with alcohol determination, and no additional sample manipulation was required.

The 2-furfuraldehyde ( $C_5H_4O_2$ ) compound (2-FAL) in aged fluids was analyzed using high-performance liquid chromatography (Agilent, 1100 series HPLC) using a method presented elsewhere [58] and ASTM Standard D5837. The dissolved water content and total acidity in the fluids were measured by coulometric Karl Fischer titration according to ASTM D1533, and by titration based on ASTM D974, respectively.

The average degree of polymerization of the cellulose from the intrinsic viscosity ( $DP_v$ ) was measured based on ASTM D4243. Two measurements per studied sample were performed to derive an average value.

The paper tensile index (Tidx), which is the tensile strength divided by the grammage of the samples, was performed according to ASTM D828. Ten strips of papers 25.4 mm x 130 mm were tested using a tensile machine (Testing Machine Inc Series 84-76) with the following parameters: grip separation of 50 mm and rate of grip separation of 7 mm/min.

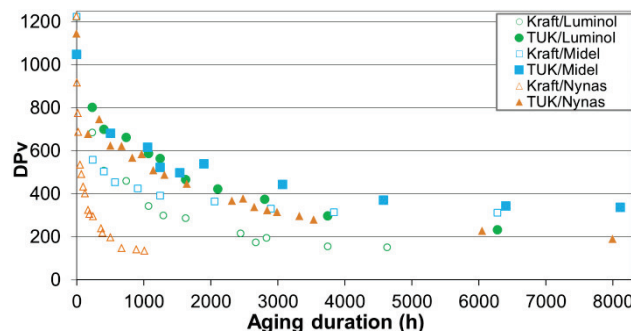
### 3 RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 shows the decrease of degree of polymerization ( $DP_v$ ) of cellulose vs. aging duration for the two papers, standard Kraft and TUK impregnated in mineral oil or synthetic ester. The results from Jalbert et al. [59] were added to this figure for comparison purposes. In that study, the standard Kraft paper, Clupak-HD75 and the TUK paper, Densiflex-22HCC were aged in naphtenic mineral oil, Nynas Nytro 10CX at 150 °C [59].

Based on Figure 1, it can be observed that for all cases, the depolymerization is fast for the first 2000 hours, after which it slows down during the rest of the aging. The decrease in the  $DP_v$  of the TUK papers is slower than that of the standard Kraft paper due to the nitrogen content in the thermally upgrading agent that slows down the aging mechanism. However, at a longer aging time, both papers reached a similar level of  $DP_v$  values. It was also observed that there is similar cellulose depolymerization behaviour for the TUK papers, especially during the first 1000 hours of aging, regardless of the type of insulating fluid (Luminol, Midel or Nynas). This means that for the TUK papers, the

oil matrix did not have a specific direct effect on cellulose aging.

The standard Kraft papers aged in Luminol and Midel oil show a similar depolymerization trend. However, for the standard Kraft aged in Nynas, the depolymerization was faster than with the other fluids. For the second part of the curves, Midel showed a slower cellulose depolymerization rate for both types of papers with respect to mineral oils. With this synthetic ester oil, it could be observed that after a certain point (after 3000 hours), the Kraft and TUK papers had a similar depolymerization rate. This behaviour indicates that the addition of nitrogenous agents in the TUK paper no longer has an effect during paper degradation. Even after 8000 hours of aging, the cellulose impregnated in Midel maintains a  $DP_v$  value of around 300, which indicates an extension of the useful life of the paper. Additionally, the high stability of Luminol slows down the acid hydrolysis mechanism and hence the depolymerization process when compared to the Nynas oil, especially for standard Kraft papers.

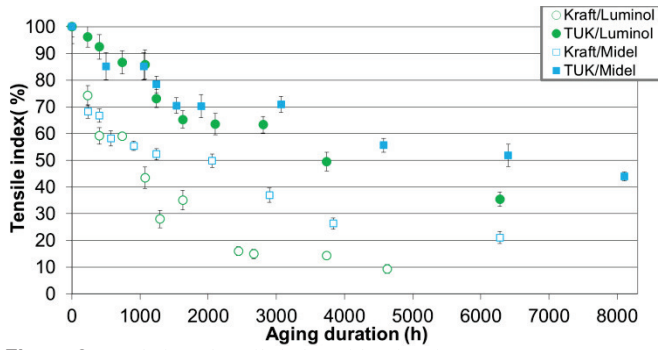


**Figure 1.** Depolymerization of Kraft and TUK papers impregnated with Luminol, Midel and Nynas fluids.

Figure 2 shows the change of tensile index for Kraft and TUK papers impregnated in either synthetic ester or synthetic mineral insulation fluid. As also observed for depolymerization, the tensile strength decreases rapidly during the first 1000 hours for all the studied cases. This behavior is possibly related to the faster depolymerization in the amorphous regions of cellulose. It can also be observed that the presence of nitrogenous substances in the TUK paper slow down the losses of mechanical properties compared to standard Kraft paper.

When comparing the insulating fluids, the papers impregnated in synthetic ester showed better mechanical properties than their counterparts aged in mineral oil. The better performance of papers aged in Midel, up to a 15% tensile index difference; indicate that this synthetic ester could preserve the mechanical properties of paper for a longer period of time. This constitutes a definite advantage for the use of synthetic esters in transformers.





**Figure 2.** Evolution of tensile index with aging time.

Figure 3 shows the correlation between the tensile index of the paper samples and the  $DP_v$  values. The observed curve relates two paper properties at different structural levels: one at a molecular level,  $DP_v$ , which is the measurement of the cellulose chain lengths, and the other at the macro level, Tidx.

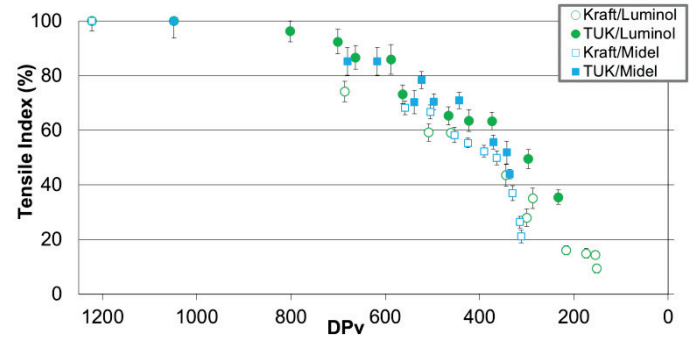
A previous study [56] showed a similar convergence between the degree of polymerization and the remaining percentage of the tensile index for the aging of standard Kraft and TUK papers in mineral oil at 170°C. This correlation was also observed for other temperatures for both types of papers aged in mineral oil [60]. The master curve shown in Figure 3 indicates that the relationship between the mechanical properties and the degree of polymerization is also independent of the type of oil, besides being independent of the type of paper and the aging temperature. This is the first reported linear correlation, observed in the second part of the curve, between the tensile index and  $DP_v$  for the aging of standard Kraft and TUK papers on synthetic ester and mineral oil simultaneously.

In the first part of this curve, the degree of polymerization decreases without a very significant change in mechanical strength or tensile index of the paper. This behavior is in agreement with the initial accelerated loss of  $DP_v$  over time for both types of papers in the different aging fluids (Fig. 1). In this section, the paper tensile strength directly depends on cellulose depolymerization and on factors such as inter-fibre bond strength among the cellulose fibres and individual fibre strength. In addition, the high degree of crystallinity of the paper is responsible for the display of good mechanical properties even if there is loss of  $DP_v$ .

In the second section of this curve, a linear correlation is established between the  $DP_v$  and the tensile index. At this level of aging, most of the amorphous regions are already degraded and the increase in the number of scissions in the cellulose chains has an impact at the macro level by decreasing the paper strength.

Even though there is a similar convergence for all points in this figure, it took a longer time for the TUK paper impregnated in synthetic ester to lose its mechanical properties. In this case, a combined effect of the nitrogenous additives on the paper surface and more effective water extraction from the paper by the ester-based oil could be responsible for the slowed down acid hydrolysis process. Therefore, the depolymerization and

changes of mechanical properties do not occur at the same place as with the papers aged in mineral oil.



**Figure 3.** Correlation between tensile index and  $DP_v$ .

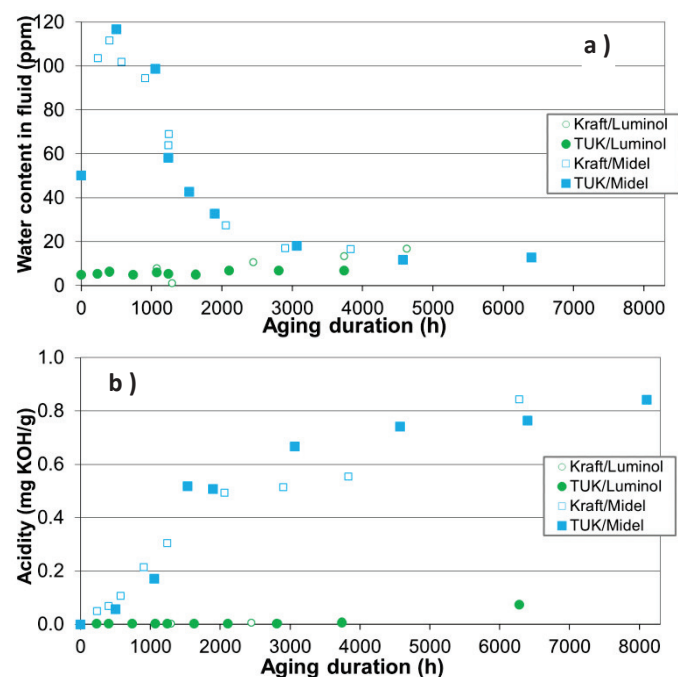
Figure 4 shows the absolute water content (a) and the total acidity (b) measured in the insulating fluids. It can be observed in Figure 4a that the initial amount of dissolved water in the synthetic ester surpasses by many times the water content in synthetic mineral oil, regardless the type of aged paper.

The greater water content in the ester-based oil could be considered a potential problem for the normal operation of transformers. However, for an effective comparison, it is necessary to calculate the relative water content. The relative water content is defined as the dissolved water divided by the saturation limit at a specific temperature and multiplied by 100 [11]. The water saturation limit at 20°C for Midel and Luminol is 2700 and 100 ppm, respectively. Therefore, Midel has reached less than 5% of its water saturation point, which is a situation far from the formation of deleterious free water. In the case of Luminol, even though it appears that the water content is low, it has already reached 17% of the saturation limit. This constitutes an advantage for the use of synthetic ester as insulation fluid.

The presence of water is different for both fluids. A slow increase in the dissolved water originating from the aging of paper/Luminol is observed. In the case of Midel 7131, the extracted water from the paper should be consumed to form high molecular weight (HMW) free fatty acids as in the case of natural ester [7]. More water then migrates to reach a new cellulose/ester equilibrium.

Figure 4b shows the development of total acidity for both insulating fluids. In the case of Luminol, due to its high stability against oxidation, the total acidity remains low during aging. A different behaviour is observed for Midel's aging, where the acidity increases very fast, reaching values that are unthinkable for mineral oil in transformers. These high acidity concentrations could accelerate the corrosion of other metallic parts besides the copper windings in transformers. However, the high level of acidity observed for this synthetic ester would correspond to the generation of HMW acids by hydrolysis. Figure 4 shows a mirror image between the decrease of water content and the increase in acidity for this synthetic ester. The presence of HMW acids is considered benign to cellulose depolymerization [26]. Moreover, it is also possible that

part of the LMW acids generated during cellulose aging could have migrated to the ester-based oil due to their polar character. Therefore, the actual methodology for measuring the neutralization number might not be adequate for esters and possibly neither for mineral oils.



**Figure 4.** a) Water content in oil vs. aging time and b) total oil acidity vs. aging time.

The water content in paper was measured at the beginning and at the end of the aging process (once the aging cells were cooled down as mention in the section 2.2 and opened, samples of aged oil-impregnated paper were taken to be analyzed by Karl Fischer titration). (Table 2). In addition, the values of water content in fluids were included for comparison purposes. In the case of Midel 7131, both types of papers remained dry and the final moisture contents were slightly below the initial water content. This effect is presumably due to the action of Midel 7131 to extract water by polar attraction from the cellulose. This behaviour was reported previously in a TUK paper aged in a natural ester between 130° and 170°C [20, 21]. In the other hand, the papers impregnated with Luminol absorbed water between 2 and 3 times the initial content. The action of stabilizing additives in TUK paper produced an additional reduction in water content (compared to Kraft) for the paper impregnated in Luminol but not for Midel 7131. In the case of fluids, the final water content of Midel 7131 was lower than the initial one. However, an increase of water content was observed during the first stage and then decreased for the rest of the aging (see Fig. 4). In the case of Luminol, the water content increased during the aging. Even though not all values of water content in paper were recorded, it is expected that there was moisture equilibrium between paper and fluid since the aging temperature was constant. In the case of papers in Midel 7131 this equilibrium maintained the paper dry and slowed down the rate of depolymerization.

**Table 2.** Initial and final water content in papers and fluids.

	Water content							
	Kraft in Midel 7131		TUK in Midel 7131		Kraft in Luminol		TUK in Luminol	
	Papier	Fluid	Papier	Fluid	Papier	Fluid	Papier	Fluid
	wt%	ppm	wt%	ppm	wt%	ppm	wt%	ppm
Initial	1.25	50.00	0.95	50.00	1.25	5.00	0.95	5.00
Final	1.1 (6278)	16.5 (6278)	0.8 (8106)	12.7 (8106)	3.6 (4626)	16.7 (4626)	2.3 (6278)	6.9 (6278)

\*The aging time (hours) is indicated in parenthesis

The chemical marker methanol (MeOH) is generated by the break of glycosidic bonds in the cellulose chain. Therefore, its presence is useful for assessing the condition of both ordinary Kraft and TUK papers in power transformers.

Figure 5 shows the concentration of methanol in the insulating fluids vs. time for standard Kraft and TUK paper. In order to compare the results, the concentration of methanol was normalized by the grammage of the papers.

The results in mineral oil show a similar trend obtained in previous studies [56]. The higher concentration of methanol in TUK paper could be due to the presence of nitrogen compounds that affect the portioning of methanol between two phases. In the first part of the curves presented in Figure 5, a linear methanol progression can be noticed. After about 1000 hours of aging, the methanol production reached a plateau and stabilized. This section corresponds to more stable crystalline regions, therefore less available glycosidic bonds to break.

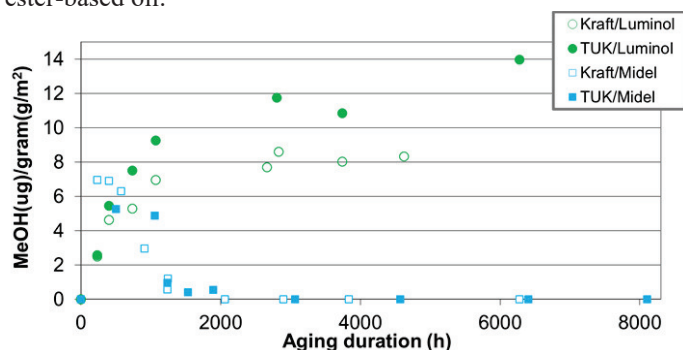
The results for the ester-based oil show a completely different behaviour than synthetic mineral oil. To the best of our knowledge, this is the first study that focuses on the generation of methanol from aged papers in ester-based oil. At the beginning of the aging, methanol is continuously produced independently of the type of paper for the first 500 hours or so. The methanol concentration then slowly decreases to reach a near-zero value after 2000 hours and for the rest of the aging.

The methanol behavior in Midel is complex and does not follow the cellulose depolymerization or the loss of mechanical strength in the paper. However, it is independent of the type of paper, standard Kraft or TUK. Oil samples were sent to an external oil laboratory for methanol analysis and the results confirmed the trend of Figure 5. Therefore, the difference in methanol concentration is not due to the methodology of analysis. For example, the preparation of calibration standards in this synthetic ester or in other natural esters, applying the methodology for mineral oils [57], is straightforward. Accurate results have been obtained when these standards have been prepared in “new,” unaged, oil or by spiking known concentrations of alcohols in aged oils.

Since methanol is generated from the depolymerization of cellulose, a methanol generation relative to the  $DP_v$  changes was expected for both types of oils. However, the observed changes of methanol concentration during cellulose aging in ester-based oil could be caused by the higher attraction of the methanol molecules towards the Midel oil’s matrix. The Midel 7131 contains fatty acids and its acidity increases continuously during aging; therefore the polarity of the matrix increases as well. This means that there is a higher

availability of sites for intermolecular forces attraction between the Midel matrix and the methanol molecules. A relationship between the decrease of methanol and the decrease of water content in ester based oil is also observed, which could mean the presence of hydrogen bonds during aging. Even though, it was assumed that, the water in the oil is consumed by hydrolysis and forms high molecular weight (HMW) free fatty acids, these acids are reactive towards –OH groups of cellulose in the same way that the natural esters [61] and probably towards methanol as well.

To explore if the absence of methanol is due to a strong matrix interaction, the alcohols detection method could be modified by using a higher equilibrium temperature on the headspace. A hypothesis that methanol is not stable at the aging temperature of 150°C is contradicted by the results in mineral oil and other previous studies of methanol stability [62] and its occurrence during aging experiments in oil up to 220°C [59] and even at higher pyrolysis temperatures, up to 360°C [63]. Further studies could also look into a potential transesterification during the aging of cellulose in ester-based oil.



**Figure 5.** Concentration of methanol vs. aging time.

The generation of ethanol during aging was also measured but is not reported here. For mineral oil's aging, the concentrations increased with time as observed in previous aging studies [56]. Nevertheless, ethanol was not observed on samples aged in the ester-based oil. It is possible that the same matrix effects that inhibit the detection of methanol are also affecting the determination of ethanol.

The 2-FAL analysis was also performed. In mineral oil, 2-FAL was only observed during the first 700 hours of aging. However, the observed low concentrations (< 70 ppb) did not increase with aging time or depolymerization. As shown in a previous study [56], the 2-FAL molecule could have further changed into another molecule, such as furan, which was observed for both types of papers. As shown in previous studies [59], 2-FAL was not detected during the aging of TUK paper.

The determination of 2-FAL was problematic for the ester-based oil since our methodology is based on direct oil injection into the HPLC. With aging time, the viscosity of the Midel samples increased and solid particles were deposited in the oil. Therefore, a chromatographic interference near the retention time for 2-FAL limited its determination. Oil samples were sent to a commercial laboratory, and the results showed low concentrations of 2-FAL (< 60 ppb). As observed in mineral oil, the 2-FAL

concentrations were erratic and did not follow the depolymerization of the paper.

The above results on the behaviour of the known chemical markers methanol and 2-FAL do not allow the aging of the cellulose in Midel oil to be monitored. Therefore, a suitable marker dissolved in oil that could relate to the condition of the paper in ester-based oils is needed. To the best of our knowledge, a study that monitors the chemical markers of cellulose degradations has not yet been published.

During the analysis of alcohols, independently of the type of paper or the oil matrix, the furan molecule was frequently observed in the oil chromatograms. This molecule has been already observed during previous laboratory aging studies [56], [62], [63], [64] and during the testing of field equipment, namely distribution and power transformers [64]. Furan is a small heterocyclic aromatic organic compound with a five-membered ring. It is highly volatile and highly soluble in organic solvents [65]. Nevertheless, it is a stable molecule, and low-pressure pyrolysis studies have found that it decomposes between 700 and 1000°C [66]. Furan is formed by pyrolysis from sucrose and glucose and other precursors [65]. It is also found during the combustion of fuel biomass such as air pollutants, in petroleum refining, coal liquefaction and during the roasting of coffee [65-67].

Figure 6a shows the evolution of the furan concentration vs. the number of scissions (NS), defined as  $(DP_{v,o}/DP_{v,t}) - 1$ , where  $DP_{v,o}$  and  $DP_{v,t}$  are the initial values and at a specific aging time degree of polymerization, respectively. Figure 6b shows the changes in furan concentration vs. tensile index.

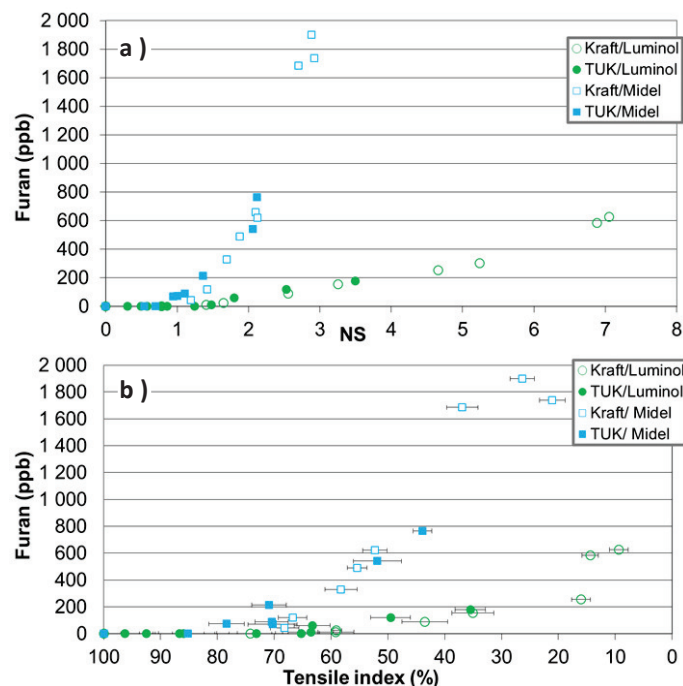
Figure 6a shows two distinct trends for the furan concentration vs. NS. Contrary to the trend observed for methanol, which depends on the type of paper [56], the trends for furan shown in this figure are only dependent on the type of oil. For the synthetic mineral oil, the concentration of furan increases linearly with depolymerization (NS). For the ester-based oil, the furan concentration follows an exponential growth, similar to the 2-FAL behavior observed in the literature for standard Kraft paper aged in mineral oil [62]. Furan's similar mechanism of formation as 2-FAL suggests that its presence might not be linked to the scission of 1,4-β-glycosidic bonds of cellulose, as is the case for methanol, but it could be related to rearrangement mechanisms. However, furan is sensitive to the cellulose depolymerization for TUK papers, which does not occur for 2-FAL.

Figure 6b shows that furan concentration varies with the changes in tensile index depending only on the type of oil. In previous studies, [56], [60], the variation of methanol with tensile index was dependent on the type of paper, which was not observed in this current study. For mineral oil aging, the increase in furan concentration with the decrease in mechanical properties is quasi linear, and for the ester-based oil, the correlation shows an exponential growth but wider than in Figure 6a. This change in the exponential correlation could partly be due to the variations observed for the tensile index results. Additionally, the difference in furan concentrations for Midel and Luminol



could possibly be explained by a partition phenomenon that has already been observed for other chemical markers such as methanol and 2-FAL [68].

The correlations shown in Figure 6 open the door to predict the cellulose depolymerization, expressed as NS, and the loss of mechanical strength of paper impregnated in synthetic ester by following the furan concentration. Further studies should focus on the stability of furan with the aging time, and its mechanism of generation during the depolymerization of cellulose in transformer fluids.



**Figure 6.** Correlation between furan and a) number of scissions and b) tensile index.

## 4 CONCLUSIONS

This paper summarizes the comparative analysis of four paper/oil specimens under controlled laboratory accelerated aging conditions at 150°C. The papers consisted of a standard wood Kraft paper and a thermally upgraded Kraft paper aged in either mineral oil or synthetic ester. This study focuses on changes in the degree of polymerization, the decrease in mechanical properties and the generation of chemical markers from cellulose degradation.

The results demonstrated that the useful life of standard Kraft paper could be extended when using synthetic ester as insulation fluid at high temperature. This observation needs to be validated under real transformer operation conditions. However, for the TUK papers, the oil matrix did not have a distinctive direct effect on cellulose aging, at least during half the experiment. The slower paper aging observed for standard Kraft paper aged in ester fluid could be due to the attraction of water from the cellulose degradation towards the oil, and its subsequent formation to fatty acids that are innocuous to the cellulose depolymerization but seem to affect the total acidity in the oil. Additionally, the aging in ester-based oil showed that the addition of nitrogen agents

to paper has a temporal life because the standard Kraft paper exhibits a depolymerization similar to the TUK paper at the end of the experiments.

Besides the good performance of the ester fluid, it is worth mentioning that there was an increment of viscosity with aging time as well as the accumulation of particles, possibly via “gumming” mechanisms, at the end of the aging. These characteristics make the retrofilling of mineral oil transformers with esters difficult without the transformer design being extensively modified.

In the case of methanol and ethanol as chemical markers of cellulose aging, more studies are needed to resolve the matrix complications that emerged during the analysis of alcohols in esters.

This is the first time that furan ( $C_4H_4O$ ) is reported as potential chemical marker of cellulose aging in a synthetic ester and mineral oil. The correlations between the furan concentration and the cellulose depolymerization and tensile index show promise as potential tools for monitoring cellulose aging. However, more studies are needed to establish the stability of furan in esters and its occurrence in field equipment.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Hydro-Québec, Électricité de France and MITACS for supporting this project. They would also like to thank Marie-Josée Vigeant, Kim Noël and Brigitte Morin from IREQ for their technical assistance. This article is dedicated to the memory of our dear friend, colleague, and co-author, Sylvie Gagnon (1961-2017) whose work would be forever present in the literature.

## REFERENCES

- [1] I. Fofana, "50 years in the development of insulating liquids," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 29, pp. 13-25, 2013.
- [2] C. P. McShane, "Vegetable-oil-based dielectric coolants," *IEEE Industry Applications Magazine*, vol. 8, pp. 34-41, 2002.
- [3] R. L. Goyan, R. E. Melley, P. A. Wissner, and W. C. Ong, "Biodegradable lubricants," *Tribology & Lubrication Technology*, vol. 54, p. 10, 1998.
- [4] I. Fofana, J. N'cho, J. Olivares-Galvan, R. Escarela-Perez, and P. Georgilakis, "Comparative studies of the stabilities to oxidation and electrical discharge between ester fluids and transformer oils," in *North American Power Symposium (NAPS), 2011*, 2011, pp. 1-4.
- [5] M. S. Shim, "Comparative evaluation of aging of insulating material in natural ester and mineral oil," in *2010 International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 2010, pp. 393-396.
- [6] M. S. Shim, J. I. Jung, J. S. An, S. H. Choi, Y. J. Seo, and C. S. Huh, "Tensile strength of electrical insulating paper in natural ester and mineral oil," in *2010 4th International Power Engineering and Optimization Conference (PEOCO)*, 2010, pp. 563-565.
- [7] S. Singha, R. Asano, G. Frimpong, C. C. Claiborne, and D. Cherry, "Comparative aging characteristics between a high oleic natural ester dielectric liquid and mineral oil," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 149-158, 2014.
- [8] Y. Jing, I. V. Timoshkin, M. P. Wilson, M. J. Given, S. J. Macgregor, T. Wang, et al., "Dielectric properties of natural ester, synthetic ester midel 7131 and mineral oil diala D," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 644-652, 2014.

- [9] T. A. Prevost, "Dielectric properties of natural esters and their influence on transformer insulation system design and performance - An update," in *2009 IEEE Power & Energy Society General Meeting*, 2009, pp. 1-7.
- [10] CIGRE, "Brochure 436: "Experiences in Service with New Insulating Liquids"," *WG A2.35*, pp. 1-94, 2010.
- [11] I. Fofana, H. Borsi, and E. Gockenbach, "Fundamental investigations on some transformer liquids under various outdoor conditions," *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 8, pp. 1040-1047, 2001.
- [12] H. M. Wilhelm, L. Tulio, R. Jasinski, and G. Almeida, "Aging markers for in-service natural ester-based insulating fluids," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 714-719, 2011.
- [13] J. Carcedo, I. Fernández, A. Ortiz, F. Delgado, C. J. Renedo, and C. Pesquera, "Aging assessment of dielectric vegetable oils," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 31, pp. 13-21, 2015.
- [14] C. T. Duy, O. Lesaint, A. Denat, and N. Bonifaci, "Streamer propagation and breakdown in natural ester at high voltage," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, pp. 1582-1594, 2009.
- [15] A. Denat, O. Lesaint, and F. M. Cluskey, "Breakdown of liquids in long gaps: influence of distance, impulse shape, liquid nature, and interpretation of measurements," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, pp. 2581-2591, 2015.
- [16] M. Unge, S. Singha, S. Ingebrigtsen, D. Linhjell, and L. E. Lundgaard, "Influence of molecular additives on positive streamer propagation in ester liquids," in *2014 IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, 2014, pp. 1-4.
- [17] M. Wang, A. J. Vandermaar, and K. D. Srivastava, "Review of condition assessment of power transformers in service," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18, pp. 12-25, 2002.
- [18] Q. Liu and Z. D. Wang, "Streamer characteristic and breakdown in synthetic and natural ester transformer liquids with pressboard interface under lightning impulse voltage," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 1908-1917, 2011.
- [19] Q. Liu and Z. D. Wang, "Streamer characteristic and breakdown in synthetic and natural ester transformer liquids under standard lightning impulse voltage," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 285-294, 2011.
- [20] K. J. Rapp and J. Luksich, "Reaction rates of paper aged in natural ester dielectric fluid," in *2001 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Cat. No. 01CH37225)*, 2001, pp. 209-212.
- [21] C. P. McShane, J. L. Corkran, K. J. Rapp, and J. Luksich, "Aging of paper insulation retrofilled with natural ester dielectric fluid," in *2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2003, pp. 124-127.
- [22] K. J. Rapp and J. Luksich, "Review of Kraft paper/natural ester fluid insulation system aging," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2011, pp. 1-4.
- [23] H. P. Gasser, C. Krause, M. Lashbrook, and R. Martin, "Aging of pressboard in different insulating liquids," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2011, pp. 1-5.
- [24] G. K. Frimpong, T. V. Oommen, and R. Asano, "A survey of aging characteristics of cellulose insulation in natural ester and mineral oil," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 27, pp. 36-48, 2011.
- [25] C. McShane, K. Rapp, J. Corkran, and J. Luksich, "Aging of cotton/Kraft blend insulation paper in natural ester dielectric fluid," *TechCon Asia-Pacific*, pp. 7-9, 2003.
- [26] C. P. McShane, K. J. Rapp, J. L. Corkran, G. A. Gauger, and J. Luksich, "Aging of paper insulation in natural ester dielectric fluid," in *Transmission and Distribution Conference and Exposition, 2001 IEEE/PES*, 2001, pp. 675-679.
- [27] J. Tokunaga, H. Koide, K. Mogami, and T. Hikosaka, "Comparative studies on the aging of thermally upgraded paper insulation in palm fatty acid ester, mineral oil, and natural ester," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 258-265, 2016.
- [28] B. Garcia, T. Garcia, V. Primo, J. C. Burgos, and D. Urquiza, "Studying the loss of life of natural-ester-filled transformer insulation: impact of moisture on the aging rate of paper," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 33, pp. 15-23, 2017.
- [29] K. Rapp, A. Lemm, L. Orozco, and C. McShane, "Corrosive Sulfur phenomena mitigation by using natural ester dielectric fluids-field Experience in Latin America," in *Transmission and Distribution Conference and Exposition: Latin America, 2008 IEEE/PES*, 2008, pp. 1-6.
- [30] C. McShane, K. Rapp, J. Corkran, G. Gauger, and J. Luksich, "Aging of Kraft paper in natural ester dielectric fluid," in *Dielectric Liquids, 2002. ICDL 2002. Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on*, 2002, pp. 173-177.
- [31] A. Abdelmalik, J. Fothergill, and S. Dodd, "Aging of Kraft paper insulation in natural ester dielectric fluid," in *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, 2013, pp. 541-544.
- [32] V. Aralkellian and I. Fofana, "Water in oil-filled, high-voltage equipment, Part I: States, solubility, and equilibrium in insulating materials," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 23, pp. 15-27, 2007.
- [33] I. Fofana, V. Wasserberg, H. Borsi, and E. Gockenbach, "Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers.1. Investigation of mixed liquids," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18, pp. 18-31, 2002.
- [34] C. Perkasa, N. Lelekakis, J. Wijaya, and D. Martin, "Investigating bubble formation in vegetable and mineral oil impregnated transformer paper insulation systems," in *Universities Power Engineering Conference (AUPEC), 2012 22nd Australasian*, 2012, pp. 1-5.
- [35] U. M. Rao, Y. R. Sood, and R. K. Jarial, "Review on ester based dielectric liquids for transformer insulation technology," in *2015 International Conference on Condition Assessment Techniques in Electrical Systems (CATCON)*, 2015, pp. 1-6.
- [36] H. Borsi and E. Gockenbach, "Properties of ester liquid Midel 7131 as an alternative liquid to mineral oil for transformers," in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.*, 2005, pp. 377-380.
- [37] R. Liao, S. Liang, C. Sun, L. Yang, and H. Sun, "A comparative study of thermal aging of transformer insulation paper impregnated in natural ester and in mineral oil," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 20, pp. 518-533, 2010.
- [38] K. Rapp, C. P. McShane, and J. Luksich, "Interaction mechanisms of natural ester dielectric fluid and Kraft paper," in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.*, 2005, pp. 393-396.
- [39] L. Yang, R. Liao, C. Sun, and H. Sun, "Influence of natural ester on thermal aging characteristics of oil-paper in power transformers," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 20, pp. 1223-1236, 2010.
- [40] X. Junru, L. Jian, and Z. Zhaotao, "Influence of water content on the aging performance of natural ester-paper insulation," in *2012 International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 2012, pp. 663-666.
- [41] M. Coulibaly, C. Perrier, M. Marugan, and A. Beroual, "Aging behavior of cellulosic materials in presence of mineral oil and ester liquids under various conditions," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, pp. 1971-1976, 2013.
- [42] L. Lundgaard, W. Hansen, S. Ingebrigtsen, D. Linhjell, and M. Dahlund, "Aging of Kraft paper by acid catalyzed hydrolysis," in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.*, 2005, pp. 381-384.
- [43] T. V. Oommen, "Vegetable oils for liquid-filled transformers," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18, pp. 6-11, 2002.
- [44] N. Azis, Q. Liu, and Z. Wang, "Ageing assessment of transformer paper insulation through post mortem analysis," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 845-853, 2014.
- [45] L. E. Lundgaard, W. Hansen, and S. Ingebrigtsen, "Ageing of Mineral Oil Impregnated Cellulose by Acid Catalysis," *IEEE*

*Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, pp. 540-546, 2008.

- [46] S. Smith, "Design and test experience with natural ester fluid for power transformers," in *2005/2006 IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exhibition*, 2006, pp. 35-36.
- [47] G. J. Pukel, G. Fleck, H. Pregartner, and R. Fritsche, "Safe and environmentally friendly large power transformer with ester " presented at the 2016 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Montreal, 2016.
- [48] S. Tenbohlen and M. Koch, "Aging performance and moisture solubility of vegetable oils for power transformers," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 25, pp. 825-830, 2010.
- [49] M. A. G. Martins and A. R. Gomes, "Comparative study of the thermal degradation of synthetic and natural esters and mineral oil: effect of oil type in the thermal degradation of insulating kraft paper," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 28, pp. 22-28, 2012.
- [50] U. K. Imad, Z. Wang, I. Cotton, and S. Northcote, "Dissolved gas analysis of alternative fluids for power transformers," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 23, pp. 5-14, 2007.
- [51] C. McShane, J. Corkran, K. Rapp, and J. Luksich, "Aging of paper insulation retrofilled with natural ester dielectric fluid," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003. Annual Report. Conference on*, 2003, pp. 124-127.
- [52] J. Jalbert, R. Gilbert, P. Tétreault, B. Morin, and D. Lessard-Déziel, "Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4- $\beta$ -glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system," *Cellulose*, vol. 14, pp. 295-309, 2007.
- [53] R. Gilbert, J. Jalbert, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: Standard wood kraft insulation," *Cellulose*, vol. 16, pp. 327-338, 2009.
- [54] R. Gilbert, J. Jalbert, S. Duchesne, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 2: Thermally-upgraded insulating papers," *Cellulose*, vol. 17, pp. 253-269, 2010.
- [55] J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, B. Morin, M. Ryadi, and R. Gilbert, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 3: extension of the study under temperature conditions over 120 °C," *Cellulose*, vol. 22, pp. 829-848, 2015.
- [56] O. H. Arroyo, I. Fofana, J. Jalbert, and M. Ryadi, "Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, pp. 3625-3632, 2015.
- [57] J. Jalbert, S. Duchesne, E. Rodriguez-Celis, P. Tétreault, and P. Collin, "Robust and sensitive analysis of methanol and ethanol from cellulose degradation in mineral oils," *Journal of Chromatography A*, vol. 1256, pp. 240-245, 9/21/ 2012.
- [58] M.-C. Lessard, C. Lamarre, A. Gendron, and M. Massé, "Determination of paper degradation by-products by direct injection on an HPLC column," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1995. Annual Report., Conference on*, 1995, pp. 230-234.
- [59] J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, B. Morin, M. Ryadi, and R. Gilbert, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 3: extension of the study under temperature conditions over 120 °C," *Cellulose*, vol. 22, pp. 829-848, 2015.
- [60] O. H. Arroyo, J. Jalbert, I. Fofana, and M. Ryadi, "Temperature dependence of methanol and the tensile strength of insulation paper: kinetics of the changes of mechanical properties during ageing," *Cellulose*, vol. 24, pp. 1031-1039, 2017.
- [61] L. Yang, R. Liao, S. Caixin, and M. Zhu, "Influence of vegetable oil on the thermal aging of transformer paper and its mechanism," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 692-700, 2011.
- [62] J. Jalbert, R. Gilbert, P. Tétreault, B. Morin, and D. Lessard-Déziel, "Identification of a chemical indicator of the rupture of 1, 4- $\beta$ -glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system," *Cellulose*, vol. 14, pp. 295-309, 2007.
- [63] E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, J. Jalbert, and M. Ryadi, "Understanding ethanol versus methanol formation from insulating paper in power transformers," *Cellulose*, vol. 22, pp. 3225-3236, 2015.
- [64] E. Rodriguez-Celis, J. Jalbert, S. Duchesne, B. Noirhomme, M. Lessard, and M. Ryadi, "Chemical markers use for diagnosis and life estimation of power transformers, a preliminary study of their origins," in *CIGRE Canada conference, Montreal, Canada*, 2012.
- [65] M. Mesias and F. J. Morales, "Analysis of furan in coffee," *Coffee in Health and Disease Prevention*, vol. 110, pp. 1005-1011, 2015.
- [66] M. Grela, V. Amorebieta, and A. Colussi, "Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2, 5-dimethylfuran. The stability of the furan ring," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, pp. 38-41, 1985.
- [67] D. Fulle, A. Dib, J. H. Kiefer, Q. Zhang, J. Yao, and R. D. Kern, "Pyrolysis of Furan at Low Pressures: Vibrational Relaxation, Unimolecular Dissociation, and Incubation Times," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, pp. 7480-7486, 1998/09/01 1998.
- [68] J. Jalbert, M.-C. Lessard, and M. Ryadi, "Cellulose chemical markers in transformer oil insulation Part 1: Temperature correction factors," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, pp. 2287-2291, 2013.



**Oscar Henry Arroyo Fernández** was born in Lima, Peru. He obtained his B.Sc. degree in mechanical engineering in 2003 from the Pontifical Catholic University of Peru. In 2008, he obtained his master's degree in chemical engineering at École Polytechnique in Montreal. Since 2013, he is researching for his PhD in engineering at Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), Canada. He has authored/coauthored technical papers in the field transformers diagnostics or monitoring. He received the Hydro-Québec academic excellence scholarship for his research work on 2017.



**Issouf Fofana** (M'05-SM'09) obtained his electro-mechanical engineering degree in 1991 from the University of Abidjan (Côte d'Ivoire), and his master's and doctoral degrees from École Centrale de Lyon, France, in 1993 and 1996, respectively. He was a postdoctoral researcher in Lyon in 1997 and was at the Schering Institute of High Voltage Engineering Techniques at the University of Hanover, Germany from 1998 to 2000. He was a

Fellow of the Alexander von Humboldt Stiftung from November 1997 to August 1999. He joined Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), Quebec, Canada as an Associate Researcher in 2000, and he is now a professor there. Dr. Fofana has held the Canada Research Chair, tier 2, of insulating liquids and mixed dielectrics for electrotechnology (ISOLIME) from 2005 to 2015. He is actually holding the Research Chair on the Aging of Power Network Infrastructure (ViAHT), director of the MODELE laboratory and director of the International Research Centre on Atmospheric Icing and Power Network Engineering (CenGivre) at UQAC. Professor Fofana is an accredited professional engineer in the province of Quebec. He is currently a member of the DEIS AdCom and member of the international scientific committees of few IEEE DEIS-sponsored or technically-sponsored conferences (ICDL, CEIDP and ICHVE). He is a member of the ASTM D27 committee. He has authored/co-authored over 220 scientific publications, two book chapters, one textbook, and holds three patents.





**Jocelyn Jalbert** (M'02-SM'09) was born in Canada in 1967. He obtained his B.Sc. degree (1990) in chemistry, M.Sc. degree (1992) in analytical chemistry from Université de Montréal (Québec, Canada) and Ph.D. (2009) in energy and materials at Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie et Matériaux (Québec, Canada). He joined Hydro-Québec's Research

Institute in 1992 where his main contributions were taking part in the development and normalization of a headspace method for DGA analysis, and the assessment of trace amounts of moisture in transformer oil. More recently, he is heading a major project on insulating paper degradation. He is a senior member of the IEEE, member of the ASTM D27 Committee, and secretary of CIGRE A2-D1.46 – Field experience with transformer insulation ageing markers (2012- ).



**Sylvie Gagnon** (1951-2017) was born in Canada. She received her college diploma in analytical chemistry from Collège de Jonquière in 1981. She received a certificate in management and quality assurance in 2006 from École de Technologie Supérieure in Montreal. Before joining Hydro-Québec research institute (IREQ), she worked at the HQ nuclear power plant and gained solid experience at various other chemical facilities. At IREQ, her field of specialty

was the characterization of ester insulation fluids and tribology.



**Esperanza Mariela Rodríguez Celis** was born in Lima, Peru. She received her B.Sc. degree in Chemistry from the Pontifical Catholic University of Peru in 2002. She obtained her M.Sc. degree in Pharmacy and Ph.D. in Chemistry from University of Florida (Gainesville, Florida) in 2007 and 2009, respectively. She joined Hydro-Québec's Research Institute in 2011. Her field of research is chemical

markers of cellulose degradation in power transformers.



**Steve Duchesne** was born in Canada. He obtained his college diploma in analytical chemistry in 1993 from Collège de Jonquière. He also recently obtained a certificate in management and quality assurance in 2015 from École de Technologie Supérieure in Montreal. He has 20 years of experience in GCMS in various fields of analysis. He joined Hydro-Québec's research institute in 2006 and has been working on the characterization of the power transformer paper-oil insulation complex since 2008.



**Mohamed Ryadi** was born in Morocco. He obtained his M.Sc. degree in Physics from the University of Maine (France) in 1987 and graduated from the Institut Supérieur des Matériaux du Mans (France) in 1989. He has worked in the power transformer industry at ALSTOM in Paris at the Saint Ouen factory for 20 years. He has worked in R&D and the electrical design of large power transformers and traction transformers. He was responsible for the

factory's high-voltage test laboratory. He joined EDF R&D Transformers and Generators in January 2010, and is the project manager for power transformer availability for power generation. He was the French national member involved in the CIGRE SC D1 from 2004 to 2010 and is currently contributing to the A2 and D1 CIGRE working groups. He was actively involved in the last revision of IEC 60076-2 (2011).

## **ANNEXE 1 - ARTICLE E**

**O. H. Arroyo**, I. Fofana et J. Jalbert,

**Relationship between some chemical markers and the mechanical properties of the solid insulation used in power transformers**

2014 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), 2014, pp. 348-352.



# Relationship between some Chemical Markers and the Mechanical Properties of the Solid Insulation used in Power Transformers

O. H. Arroyo and I. Fofana

Department of Applied Sciences  
Université du Québec à Chicoutimi  
Chicoutimi, Canada  
ifofana@uqac.ca

J. Jalbert

Institut de recherche-Hydro-Québec  
Varennnes, Canada  
jalbert.jocelyn@ireq.ca

**Abstract**— Solely some degradation by-product of cellulose paper, detectable in oil may provide information on the condition of the paper without requiring invasive measures or de-energizing the transformer. In this contribution, oil impregnated Kraft paper samples were submitted to thermal aging with oxygen inlet in laboratory conditions. Many key parameters providing a “picture” of the paper condition have been determined. From the obtained results, some correlations were found between the amounts of alcoholic chemical markers (methanol, ethanol) dissolved in oil and the degree of polymerization (DP<sub>v</sub>) together with the mechanical properties of Kraft papers. These correlations can be used as tools to assess the degradation of the solid insulation and ultimately to estimate the lifespan of power transformers.

**Keywords**— Chemical markers; mechanical properties; power transformers; degree of polymerization; methanol; ethanol.

## I. INTRODUCTION

Power transformers are considered vital for the transmission and distribution of electrical energy. In these important equipment, the main insulation consists of oil and cellulose-based papers for nearly a century. Under service condition, the insulation system undergoes a slow but steady decay processes. Insulating paper in service-aged transformer cannot be replaced with new one without a complete repair of the transformer windings, unlike the oil which can be replaced or reclaimed when needed. Therefore, the lifespan of a power transformer depends of the behavior of its solid insulation. Cellulose consists of molecule chains that are characterized by their Degree of Polymerization (DP<sub>v</sub>). The physical strength of paper insulation is related to the average DP<sub>v</sub>. For new cellulose the DP<sub>v</sub> ranges of 1000 - 1300. As the paper ages, linkages between adjacent monomers are broken, the DP<sub>v</sub> decreases leading to paper embrittlement. The molecule length of degraded cellulose is reduced to a DP<sub>v</sub> value of about 200 with a very little remaining life as solid insulation material. In this condition cellulose is brittle and its resistance against mechanical stresses is strongly reduced [1]. Such a transformer will become susceptible to winding failure during mechanical stresses such as vibration, through-faults and short circuits. The need for an accurate assessment of the condition of the solid

insulation and the residual life of the equipment is confirmed by the literature[1]–[3].

Insulation aging is a four dimensional system: electrical, mechanical, thermal and environmental stresses. The environmental stresses include oxidation and acidic hydrolysis [4]. The degradation and aging of the complex oil-paper insulation produces several decomposition by-products such as water, alcohols, carbon oxides, furanic derivatives and some other organic compounds [5], [6]. Some of these compounds, dissolved in the oil, are analyzed and studied as indicators or chemical markers for the cellulose paper degradation. Chemical markers can be used as tools to dynamically monitor the condition of the solid insulation and consequently the lifetime of the power transformer.

Since the mid-1980s, the analysis of furanic compounds has been used to characterize the thermal degradation of solid insulation in power transformers. The 2-furfuraldehyde (2-FAL) found in aged oil is used with limited success in the study of standard Kraft paper and without success when thermally upgraded papers (TU) were used [7], [8]. Recently, some authors, including Jalbert *et al.* [9] found that methanol and ethanol present in aged oil can be used as suitable markers to define the quality and lifespan of the insulation. In addition, methanol as a chemical marker has been established as an excellent indicator of the degradation of cellulose in standard Kraft and thermally upgraded papers [10], [11].

In this work, using an accelerated aging protocol, preliminary results among the amount of alcohols markers found in the aged oil and the degree of polymerization (DP<sub>v</sub>) and the mechanical properties of Kraft papers impregnated in oil are presented.

## II. EXPERIMENTAL DESIGN AND PROCEDURES

### A. Materials

For this study, aging cells were prepared using the following materials:

A type II naphthenic based mineral oil (Nynas Lynx by Nynas), with an initial acidity of 0.003 mg KOH/g and

containing oil inhibitor (DBPC) at a level of ~0.3 %, was used to impregnate the paper test specimens.

The paper used was a Kraft type paper Munksjö E.G. (electrical grade) having a 0.05 mm thickness and an initial degree of polymerization at 1078. This insulating paper contains low nitrogen content (0.013% w/w). The Kraft papers were cut at 25.4 mm x 120 mm using a twin blade cutter (TMI brand) .

In-house made holders were used to avoid folding of the paper samples during the accelerated aging procedure. They were made using copper wire (magnet wire, type HF, AWG 14) to form coils and copper tubing (1/8"OD, 0.095"ID) to create the laterals of the holder. The paper samples (20 paper samples per holder) were positioned between the windings to avoid the contact between papers and to allow the free circulation of the oil between samples (Fig. 1).

Glass bottles (1.5 l, Bormioli Rocco, quattro stagioni canning jars) with open-top metal caps and Teflon septa (Teflon-PTFE, 0.039" thickness) were used to perform the thermal aging. Glass beads were added to decrease the volume of the bottle and to reduce the oil/paper weight ratio to ~220.

A sheet of Teflon (Teflon-PTFE, 0.039" thickness) with a cylindrical shape was located between the glass beads and the paper samples to avoid a possible damage of the paper samples.

A breather system used in previous studies [12], consisting of a Teflon tubing (1/8" OD , 0.030" wall, Swagelok), stainless steel tubing (1/8" OD, 0.028" wall, Swagelok) and glass bottle with metal cap and silicone septa filled with silica gel was attached to the top of the bottle using a metal seal fitting (1/8" OD, Swagelok) to guarantee the sealing of the bottle (Fig. 1). The breather system was used to simulate the aging conditions similar to free-breathing transformers.

The bottle (containing oil) and the holders with the paper specimens were conditioned in equilibrium with dry air at 1% relative humidity (RH) at 20.8 °C, inside a double glove box (Vacuum Atmospheres Company, model VTB 15x24). The atmosphere inside the glove box was constantly controlled by using an automatic humidity controller (0-100% RH with 0.1% RH resolution, Electro-Tech systems).

The paper samples were conditioned during several weeks to reach 1% relative humidity. Bottles containing only mineral oil, were conditioned under constant agitation (magnetic stirrer) for 24 hours. When the oil and papers inside the glove box reached the expected humidity level (1% RH), the copper holders containing paper samples were impregnated in the oil. The bottles were sealed and the breather systems were installed inside the glove box before installing them in the oven.

The aging cells were placed inside an air-forced oven (Salvis lab, type tc-100s) and the temperature maintained at 140°C during aging. The samples were collected at different times (24, 144, 240, 312, 480, 768, 1080, 1200, 1368, 1680 and 2424 hours) for analyses. After each aging time was reached, the cells were cooled at room temperature for 3 hours and then the cells were maintained at 20°C during 24 hours before

extracting the oil aliquots for analysis. The bottles were opened using a boa constrictor strap.



Fig. 1. Holder, papers samples and aging cell bottle.

### B. Chemical markers analysis

Alcohols (methanol and ethanol) concentrations were measured by using headspace gas chromatography with mass spectrometry detection. Detailed experimental parameters are available in a recent publication [11]. This method requires oil aliquots of 10 ml and provides high accuracy and precision (> 94%) and detection limits around 5 ppb. The aliquots for alcohols markers analysis were taken immediately after opening the cell-bottles to avoid the loss of volatile compounds. The 2-FAL was analyzed using high-performance liquid chromatography (Agilent, 1100 series HPLC) based on ASTM D5837 and a method shown elsewhere [13]. This method requires oil aliquots of 2 ml that are directly injected in the HPLC.

### C. Oil acidity and water content

Oil samples were analyzed to measure the content of acids dissolved in the oil by titration according to ASTM D974 and to measure the water content in oil by coulometric Karl Fischer titration according to ASTM D1533.

### D. Tensile strength of the paper

The mechanical strength of the cellulose paper is based on the strength of the cellulose fibrils and fibers and the interfibre bonds composed by the remaining lignin and hemicellulose that were not extracted during the fabrication of the paper [8]. Paper could be consider as a viscoelastic material, the cellulose exhibits an elastic response, and plastic flow due to the existence of amorphous and crystalline regions [14], [15]. The elastic response consists of a linear region between load and elongation and the viscoelastic response is not linear and it is time dependent [15].

Fifteen samples per analyzed point were measured; these samples were separated in three groups according to their position in the holder: 5 samples were taken from each side and 5 samples were separated from the center. The three groups were analyzed to observe the differences in their mechanical behavior. Since the paper is an anisotropic material and a non-homogeneous material; variations in the tensile strength measured were expected. The paper samples located at the center showed higher mechanical properties in comparison

with the samples taken from the sides. This could be explained by the fact that, the papers at the center were protected against radial heat transfer from the walls of the glass bottle and the glass beads by the papers that enclosed them. The average readings of the three groups were calculated with the respective standard deviation.

The mechanical properties of the paper samples were measured using a tension tester machine (Testing Machine Inc series 84-76) with jaw separation of 80 mm. The machine automatically recorded the values of force at break, tensile strength, elongation at break and tensile index (TI). Prior to the measurement, the paper samples were de-oiled using distilled hexane and then the samples were dried under air for 24 hours. The grammage of the Kraft paper was 41.5 g/m<sup>2</sup> and the crosshead speed used during the tensile strength measurement was 20 mm/min.

### E. Viscometric degree of polymerization (DP<sub>v</sub>)

The broken parts of the paper samples, after completing the tensile test, were separated in three groups, similar to the tensile test: in two lateral groups and a central paper samples. The differences in the DP<sub>v</sub> were detected; the depolymerization in many points was less severe for central paper samples and for other points the opposite behavior was observed. With the paper samples, the average viscometric degree of polymerization was measured after shredding the samples. The procedure of measurement is based on ASTM D4243. Two measurements were performed for each group of samples. The average of each group was used to establish the average DP<sub>v</sub> at each aging point. These values, along with their respective standard deviation, were used to correlate DP<sub>v</sub> number with tensile index and concentration of markers.

## III. RESULTS AND DISCUSSIONS

### A. Aging Experiments

Fig. 2 shows the tensile index measurements and number of chain scissions of standard Kraft paper after the accelerated aging at 140°C. It was observed that the tensile index decreased rapidly during the first 500 hours. At the same time, the number of chain scissions of the cellulose showed an opposite behavior during the same period. There is a direct correlation between both parameters; the paper lost its mechanical properties at the rate of depolymerization.

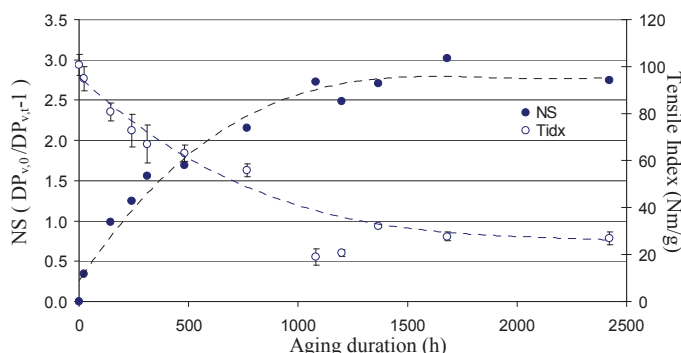


Fig. 2. Number of chain scissions (NS) and tensile strength for Kraft paper versus aging duration.

After the initial higher rate of depolymerization, the rate decreased continuously and slowly from 1000 hours to the end of the experiment reaching practically a constant value. Simultaneously, the tensile index showed a trend similar to the depolymerization. The behavior of the tensile index, which dropped to near 20% of the initial value at the end of the experiment, is consistent with the values previously reported in the literature by Lundgaard *et al.* [8]. At 20% of the initial value of tensile index, a DP<sub>v</sub> near 200 is expected. This means that the paper sample is near the end of its lifespan and will not be able to sustain any mechanical stress [6].

Based on these results, it can be deduced that the strength of the paper decreases as the number of scissions of cellulose chains increases or the DP<sub>v</sub> declines as indicated in Fig 3. The initial rapid progression of the number of scission in cellulose chains could be explained by the fact that, the amorphous regions of the cellulose were easily attacked by the aging mechanism mentioned before. On the other hand, after the rapid evolution of scissions, the rate decreased because the remaining material in the paper sample is composed mainly of crystalline regions that are compact and difficult to be degraded. The slow rate of degradation in crystalline regions affected the aging mechanism in the paper for longer aging durations.

A linear relationship can be deduced between the number of chain scissions and the tensile index (Fig. 4). The correlation is clearly linear and it can be used to estimate how many ruptures the cellulose can support before losing its mechanical integrity. In average, this value is around 3 scissions per cellulose chain.

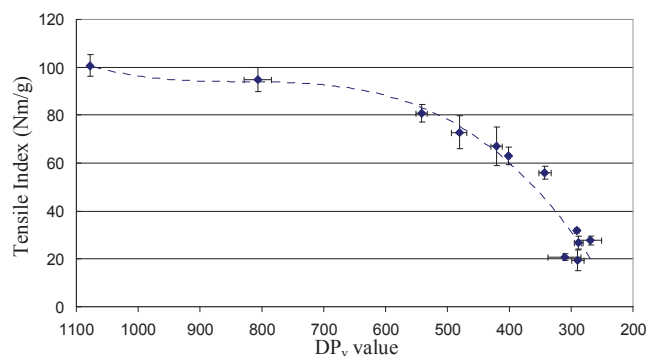


Fig. 3. Correlation between tensile index and DP<sub>v</sub> value of the paper samples

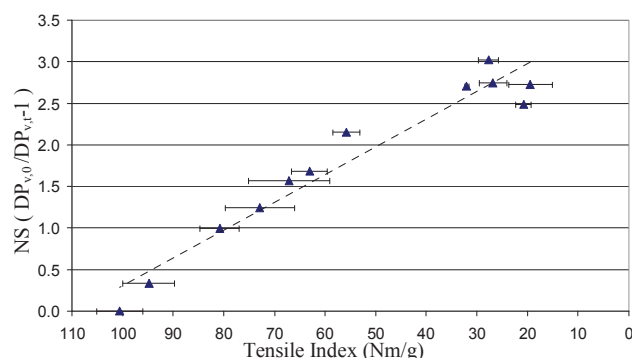


Fig. 4. Correlation between the number of chain scissions (NS) and tensile index.

Fig 5 shows the evolution of acidity and moisture content in the oil samples with time. The oil exposure to humidity increases the moisture uptake rate and concomitantly the formation of acid molecules [16]. The high content of water at the end of the aging is probably due to oil oxidation and thermal degradation of paper. It was well established that with high acidity content, the aging process of the paper accelerates [8]. Under these conditions, the acid hydrolysis could have played an important role in the aging with a chemical attack of the celluloses fiber linkages. This produces a drastic reduction of the mechanical strength of the cellulose fibers and interfibre bonds represented mainly by hemicellulose. One important behavior noted on this figure is the continuous increase of acidity while the moisture content seems to saturate. This can be explained by the higher solubility of the organic acids in the oil compared to water that probably escaped from the bottle from the breather.

It was also considered that even at high acidity levels, the aging of the paper is slowed at the end of the aging duration. This could be explained by the fact that, after the chemical attack of the amorphous regions and interfibre bonds, the remaining cellulose is mainly composed by crystalline regions which are not easily accessible by the acids and moisture. The depolymerization curve (Fig. 2) describes accurately this behavior; an initial rapid degradation and slower one at the end of the aging.

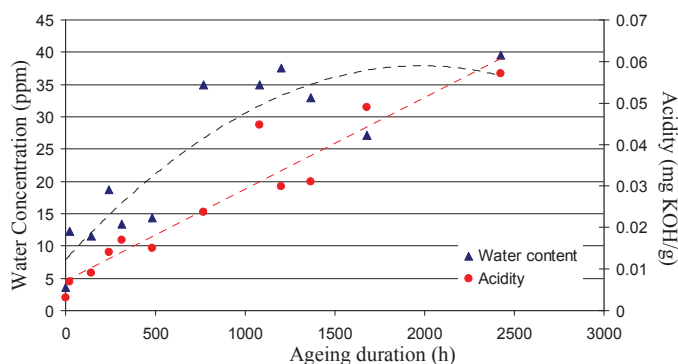


Fig. 5. Moisture content and acidity in Nynas Lynx oil

Fig. 6 shows the visual examination of the oil samples during the aging experiment. The difference in the color denotes the effect of the thermal degradation and oxidation of the oil. The chemical compounds generated during the oil degradation were analyzed to describe the condition of the oils as dielectric material and at the same time to describe the correlation with the condition of the paper.

In addition to the analysis of the acidity and water content, the analysis of chemical markers in oil was performed. The 2-FAL is a very well known chemical marker used in the diagnostic of power transformers. Methanol and ethanol dissolved in oil, are new and promising alcohol markers of paper degradation [10], and are expected to provide more accurate information about the condition of the solid insulation and thus of transformers.

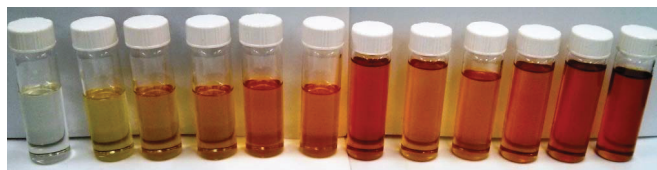


Fig. 6. Oil samples after the aging process from 0 to 2424 hours at 140 °C.

The generation of the methanol, ethanol and 2-FAL during the aging process was investigated. In the case of methanol, after reaching a certain point, its concentration did not change during the rest of the aging similar to moisture concentration curve. It can be deduced that, methanol probably escapes also from the aging cell, similarly to moisture. In the case of ethanol and 2-FAL, a constant exponential growth during the duration of the aging experiment is observed.

It was shown in previous studies that methanol exhibit a linear relationship with the average number of scission (NS). From Fig.4, it can be observed that NS are proportional to the TI. Therefore, a direct relationship between the methanol and the tensile strength can be supposed. The evolution of NS means more generation of methanol [10] and in the case of the tensile index, more NS means a decrease in terms of mechanical performance of the paper. Unfortunately, Fig 7 does not support the expected correlation between methanol and tensile strength probably because of the loss of methanol through breathers. More experiments will be needed to support this conclusion.

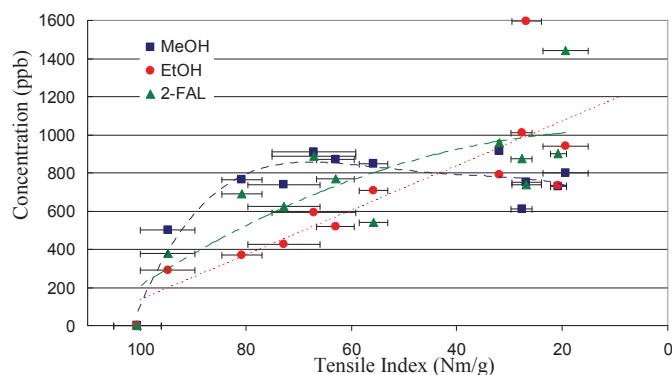


Fig. 7. Correlation between concentration of alcohol markers (Methanol and Ethanol), 2-FAL and Tensile Index.

For the case of ethanol, its origin has not been yet established. A possible source of ethanol generation could be during the fracture of the cellulose chain, but in this case, the generation could be produced from the end chains of the fractured cellulose chains. For this reason, the generation of ethanol exhibit an exponential growth similar to the 2-FAL. Thus, it is assumed that ethanol would have more points of generation than in the case of methanol. A second possible origin of ethanol is from levoglucosan, which is the main product found when cellulose undergoes pyrolysis degradation. In previous oil-impregnated paper aging studies, ethanol was generated from levoglucosan at temperatures as low as 60°C. [17].



#### IV. CONCLUSION

Accelerated aging tests of the complex oil-paper insulation were performed and studied under controlled laboratory conditions. The aging procedure was performed in such a way to simulate the conditions of a power transformer with a breathing system. The results show correlations between the paper mechanical properties, the degree of polymerization and at least extent with three chemical markers.

A linear correlation between the numbers of scissions of cellulose chains and the paper strength was observed. The relation between the numbers of scissions and the generation of methanol as marker of aging is not evident. This is probably due to the leak of the aging cell through the breather avoiding a direct relation with the tensile index has expected.

The preliminary correlations between the alcohol markers and the tensile index, presented in this study, showed a promising tool to assess the condition of the Kraft paper during its lifespan. This correlation also opens the door for practical applications for power transformers: assessing the condition of the paper without de-energizing the transformer or requiring invasive measurements. This relationship should be verified in further investigations with a wide range of experimental conditions before drawing more general conclusions.

The relative higher content of moisture and acidity number found in the oil samples at the end of the aging duration did not have a large impact in the mechanical strength of the paper. This might be trace to the crystalline region in cellulose which is more stable against acid attack.

More work is needed to better understand the mechanical degradation mechanism of Kraft papers. In a future work, it is planned to investigate different aging temperatures and use sealed aging cells to avoid the escape of volatile compounds through the aging cell's breather. The study of mechanical properties of thermal upgraded papers (TU) under accelerated aging and the correlation between the tensile strength of TU papers with chemical markers need to be considered as future work as well.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Hydro-Québec and MITACS for supporting this project. They would also like to thanks M-C Mathieu, M-J Vigeant, S. Duchesne, and B. Morin from IREQ for their technical assistance.

#### REFERENCES

[1] I. Fofana, H. Borsi, E. Gockenbach, and M. Farzaneh, "Aging of transformer insulating materials under selective conditions," *Eur. Trans. Electr. Power*, vol. 17, no. 5, pp. 450–470, Sep. 2007.

[2] M. Arshad, S. M. Islam, and A. Khaliq, "Power transformer asset management," *Power Syst. Technol. 2004 PowerCon 2004 2004 Int. Conf.*, vol. 2, pp. 1395–1398 Vol.2, Nov. 2004.

[3] B. Cahyono, T. Takahashi, T. Okamoto, Suwarno, and N. Hariyanto, "Influence of insulation paper degradation on economical operation period of power transformers," *Cond. Monit. Diagn. CMD 2012 Int. Conf.*, pp. 48–51, Sep. 2012.

[4] D. H. Shroff and A. W. Stannett, "A review of paper aging in power transformers," *Gener. Transm. Distrib. IEE Proc. C*, vol. 132, no. 6, pp. 312–319, Nov. 1985.

[5] A. M. Emsley, "The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers," *18th Annu. Meet. UK Polym. Degrad. Discuss. Group*, vol. 44, no. 3, pp. 343–349, 1994.

[6] A. M. Emsley and G. C. Stevens, "Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers," *Sci. Meas. Technol. IEE Proc. -*, vol. 141, no. 5, pp. 324–334, Sep. 1994.

[7] N. Yamagata, K. Miyagi, and E. Oe, "Diagnosis of thermal degradation for thermally upgraded paper in mineral oil," pp. 1000–1004, 2008.

[8] L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, and T. J. Painter, "Aging of oil-impregnated paper in power transformers," *Power Deliv. IEEE Trans. On*, vol. 19, no. 1, pp. 230–239, Jan. 2004.

[9] J. Jalbert, R. Gilbert, Y. Denos, and P. Gervais, "Methanol: A Novel Approach to Power Transformer Asset Management," *Power Deliv. IEEE Trans.*, vol. 27, no. 2, pp. 514–520, Apr. 2012.

[10] J. Jalbert, R. Gilbert, P. Tétreault, B. Morin, and D. Lessard-Déziel, "Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4-β-glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system," *Cellulose*, vol. 14, no. 4, pp. 295–309, Aug 2007.

[11] J. Jalbert, S. Duchesne, E. Rodriguez-Celis, P. Tétreault, and P. Collin, "Robust and sensitive analysis of methanol and ethanol from cellulose degradation in mineral oils," *J. Chromatogr. A*, vol. 1256, no. 21, pp. 240–245, Sep. 2012.

[12] B. Noirhomme, M.-C. Lessard, J. Jalbert, S. Besner, F. Brochu, and E. Dupuis, "Influence of transformer oil acidity on insulating paper degradation," *Electr. Insul. Conf. EIC 2013 IEEE*, pp. 392–396, Jun. 2013.

[13] M.-C. Lessard, C. Lamarre, A. Gendron, and M. Masse, "Determination of paper degradation by-products by direct injection on an HPLC column," *Electr. Insul. Dielectr. Phenom. 1995 Annu. Rep. Conf.*, pp. 230–234, Oct. 1995.

[14] A. M. Emsley, R. J. Heywood, M. Ali, and X. Xiao, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 4: Effects of ageing on the tensile strength of paper," *Sci. Meas. Technol. IEE Proc. -*, vol. 147, no. 6, pp. 285–290, Nov. 2000.

[15] K. Možina, S. Praček and V. Bukošek, "Nonlinear behaviour of one-side coated paper: Static and dynamic viscoelastic properties," *Cellul. Chem Technol.*, vol. 47, no. 7–8, pp. 643–655, Jul. 2013.

[16] V.G Aralkellian, and I Fofana., "Water in Oil-Filled, High-Voltage Equipment, Part I: States, Solubility, and Equilibrium in Insulating Materials," *Electr. Insul. Mag. IEEE*, vol. 23, no. 4, pp. 15–27, Aug. 2007.

[17] E.M Rodriguez-Celis, J.Jalbert, S.Duchesne, B. Noirhomme, M-C Lessard, M. Ryadi, "Chemical markers use for the diagnosis and life estimation of power transformers: a preliminary study of their origins," presented at the 2012 CIGRE Canada Conference, Montreal, 2012.